Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Московский ордена Трудового Красного Знамени институт
химического машиностроения

ЮРЧЕНКО Л. Д. ВОЛЬДМАН Г. М.
ДРОБОТ Д. В РЕЗНИК А. М.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Москва 1981

УДК 663. 23. +546. 9+546. 68. 121. 681. 039+546. 337. 719
+542. 61. 541135. 3

…РЧЕНКО Л. Д. ВОЛЬДМАН Г. М.
ДРОБОТ Д. В. РЕЗНИК А. М.

Учебное пособие.

Подготовлено Московским ордена Трудового Красного Знамени институтом тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Рассмотрено аппаратурное оформление процессов разложения концентратов редких элементов под воздействием газообразных реагентов на примере окислительного обжига молибденита и хлорирующего обжига титанового и лопаритового сырья. Как результат анализа физико-химических условий протекания процессов приводятся оптимальные технологичесие режимы и аппаратурно-технологические схемы переделов хлорирования и обжига. Даны принципиальные схемы расчёта этих процессов.

Учебное пособие предназначено для студентов 4 и 5 курсов, специализирующихся пр технологии редких елементов и выполняющих курсовые и дипломные работы.

Уточнение к сводному тематическому плану выпуска ведомственной литературы Минвуза РСФСР на 1981 год. поз. 239

СОДЕРЖАНИЕ



Введение

Развитие промышленности редких металлов неразрывно связано с развитием новой техники, которая является их потребителем и обеспечивает техническую возможность их производства. Следствием этого является отсутствие устоявшейся отработанной технологии, непрерывное ее совершенствование и оптимизация, быстрое изменение требований со стороны потребителей к количеству и качеству продукции, высокие требования к чистоте конечной продукции, относительно малый масштаб производства.

Особенностью производства редких металлов является также сложность технологии выделения ценных компонентов из сырья, многостадийность производственных процессов, применение специальных методов современной техники, связанных с комплексным характером сырья и относительно низким содержанием редких металлов.

Эти особенности производства редких металлов обусловливают особые требования к аппаратурному оформлению технологических процессов, от которого зависит качество и экономичность получаемой продукции. В опубликованной литературе содержится мало материала, посвященного выбору и расчету аппаратурного оформления ряда процессов промышленности редких металлов. Если расчетам и описанию оборудования цветных металлов посвящены монографии Д.А.Диомидовского "Металлургические печи", Д.А.Диомидовского с соавторами "Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии", Ф.М.Лоскутова и А.А.Цейдлер "Расчеты по металлургии тяжелых цветных металлов", "Основы металлургии" т.УП, то расчет и описание оборудования промышленности редких металлов освещены частично в книгах А.Н.Зеликмана "Металлургия редких металлов", Л.Е.Болотникова "Технологическое проектирование производства редких металлов", Б.Н.Сударикова и Э.Г.Ракова "Процессы и аппараты урановых производств", Г.Ф.Ягодина, О.А.Синегрибовой, А.М.Чекмарева "Технология редких металлов в атомной технике".

Наиболее полно в литературе представлены расчет и описание оборудования производства вольфрама и молибдена методом порошковой металлургии, например, в книгах: Н.З.Поздняк, А.Н.Крушинский "Проектирование оборудования цехов порошковой

металлургии"; С.И.Бродский, В.Е.Ковзан, Л.Л.Хаскевич "Оборудование для термической обработки тугоплавких металлов в электровакуумном производстве".

Книг, посвященных вопросам оптимального аппаратурного оформления и расчетам основного оборудования производства редких металлов очень мало. Безусловный интерес представляет учебное пособие А.П.Надольского "Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов", выпущенное в 1980 г. издательством "Металлургия", обобщающее большой опыт, накопленный в Иркутском политехническом институте, при работе по курсовому и дипломному проектированию.

В книге В.В.Сергеева и др. "Металлургия титана" содержится много полезных сведений по оборудованию производства титана и некоторым расчетам аппаратов.

Инженерам-химикам-технологам, специализирующимся в технологии редких металлов, необходимо иметь навыки аппаратурного оформления технологических процессов, основанные на знании физико-химической их сущности и оптимальных условий технологии. Подобный подход основан также на анализе работы аппаратов, применяемых для данной группы процессов. В Московском институте тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова читается курс "Оборудование заводов промышленности редких металлов", ведется курсовое и дипломное проектирование, основанные именно на таком подходе. Аппаратурное оформление производства редких металлов рассматривается по группам процессов: подготовка сырья и вспомогательных материалов к технологическому переделу; процессы разложения концентратов редких элементов; процессы выделения и очистки индивидуальных соединений разных металлов; процессы получения металлов; процессы рафинирования редких металлов.

Цель настоящего пособия - анализ аппаратурного оформления ряда производств редких металлов, объединенных общими моделями процесса на основе подробных физико-химических данных.

Первая его часть посвящена рассмотрению аппаратурного оформления процессов разложения концентратов редких элементов, протекающих под воздействием газообразных реагентов. Рассматривается окислительный обжиг молибденита и хлорирующий обжиг титанового и лопаритового сырья. В следующих пособиях предполагается рассмотреть аппаратурное оформление процессов разложения концентратов редких элементов под воздействием жидких и твердых реагентов, а также расчеты рассмотренных процессов в качестве образцов для курсового и дипломного проектирования.

Аппаратурное оформление процессов разложения концентратов редких элементов под воздействием газообразных реагентов

Большинство концентратов и полупродуктов, служащих сырьем для получения растворимых соединений редких элементов, является тугоплавкими соединениями, довольно стойкими к химическим взаимодействиям, поэтому наиболее распространено вскрытие их сильными реагентами при высоких температурах. Кислород и хлор, взаимодействуя с твердой фазой, дают нужные продукты, пригодные для дальнейшей переработки.

Гетерогенный процесс, протекающий в фазах твердое-газ, и подчиняющийся известным закономерностям [I-5], предъявляет специфические требования к аппаратурному оформлению. В общем случае модель процесса состоит из следующих стадий: диффузия газообразного реагента к поверхности твердой фазы; внутренняя диффузия газообразного реагента к активной поверхности твердой фазы через слой образовавшихся уже продуктов реакции; химическая реакция на активной поверхности; транспорт образовавшихся продуктов через внутренний и внешний диффузионный слой. Кроме этого, немаловажную роль играет создание условий для протекания реакций в нужном направлении.

Опыт, накопленный в аппаратурном оформлении подобных процессов [5], приводит к созданию аппаратов с развитой поверхностью контакта твердой и газообразной фаз. Обеспечение высокой скорости протекания диффузионных и массообменных процессов достигается при поверхности контакта, равной геометрической поверхности твердых частиц при их оптимальном режиме, который в достаточной степени удовлетворяет кинетике и гидродинамике процесса. Такая поверхность достигнута в аппаратах кипящего слоя, которые нашли широкое применение в

химической промышленности и цветной металлургии. В этих аппаратах достаточно удачно реализуются и другие требования, предъявляемые технологией: возможность четкого регулирования температуры в зоне реакции и в надслоевой зоне, быстрый отвод продуктов реакции, возможность влиять на состав продуктов реакции и т.д.

Физико-химические условия процессов производства редких металлов, химические свойства сырья и полученных соединений не всегда позволяют использовать кипящий слой. Выбор оптимального аппаратурного оформления возможен только при тщательном анализе физико-химических данных и знании оптимальных условий технологии. На примерах гетерогенных процессов окислительного обжига молибденита и хлорирующего обжига титанового и лопаритового сырья видно, как реализуются общие идеи аппаратурного оформления в конкретных процессах.

I Процесс окислительного обжига и его аппаратурное оформление

I.I Общие сведения

Процесс окислительного обжига широко распространен в цветной металлургии при вскрытии сульфидных концентратов: цинковых, медных, никелевых, свинцовых, сурьмяных, ртутных, упорных золотосодержащих мышьяковистых.

Накоплен значительный опыт аппаратурного оформления таких процессов. Основная реакция может быть представлена схематически уравнением

$$MeS_{тв} + 1\frac{1}{2} O_{2\,газ} = MeO_{тв} + SO_{2\,газ} + Q .$$

Определяющими факторами являются: достижение необходимого температурного уровня для самовозгорания сульфидов; поддержание температуры в определенном интервале для предотвращения спекания частиц и протекания побочных реакций, достижение высокой скорости окисления. Выход окисленного продукта, его качество, энергетические затраты зависят от величины активной поверхности контакта твердой и газообраз-

ной фазы

Развитие аппаратурного оформления шло по линии создания наибольшей $F_{ак.}$: от пламенных или муфельных печей, где $F_{ак.}$ практически равнялась F пода, к многоподовым печам, где $F_{ак.} = 1,6 \div 1,8 n F$ пода (n - число подов) за счет механического перегребания на поду и пересыпания материала с пода на под в противотоке с газовой фазой [I].

Наибольшая поверхность контакта достигается в аппаратах кипящего слоя, в которых $F_{ак.}$ приближается к суммарной поверхности частиц твердой фазы. Благодаря этому скорость обжига в печах кипящего слоя во много раз больше, чем в многоподовых.

Применение кипящего слоя признано одним из прогрессивных методов в переработке руд и концентратов цветных и редких металлов. Это один из принятых в цветной металлургии методов, отвечающий требованиям, предъявляемым решениями XXVI съезда КПСС, которые предусматривают интенсификацию существующих и разработку новых прогрессивных процессов [2].

Редкометальное производство - подотрасль цветной металлургии - использует окислительный обжиг при переработке молибденитовых концентратов. Полученный огарок поступает на выплавку ферромолибдена или на получение чистых соединений молибдена, важнейшим из которых является трехокись молибдена [3]. В первом случае применяют многоподовые печи, во втором - печи кипящего слоя. Выбор в данном случае диктуется не характеристикой аппарата, а условиями протекания химических реакций при окислительном обжиге на поду и во взвешенном состоянии, что будет подробно рассмотрено в п.I.2.

I.2 Физико-химические основы окислительного обжига молибденита

Основной реакцией обжига является окисление молибденита до MoO_3

$$MoS_{2\,тв} + 3,5\,O_{2\,газ} = MoO_{3\,тв} + 2\,SO_{2\,газ} + Q \qquad (I.I)$$

Эта реакция практически необратима, ее константа равновесия

$K = P_{SO_2}^2 / P_{O_2}^{3,5}$ составляет примерно 10^{53}.

За счет тепла окисления молибденита (а также окисления других сульфидов и сгорания флотореагентов) поддерживается температура обжига.

Кроме основной при обжиге протекают также реакции (I.2) - (I.5).

Окисление сульфидов железа и цветных металлов, присутствующих в концентрате:

$$2FeS_2\,\text{тв} + 5{,}5O_2\,\text{газ} = Fe_2O_3\,\text{тв} + 4SO_2\,\text{газ} + Q \qquad (I.2)$$

$$2CuFeS_2\,\text{тв} + 6{,}5O_2\,\text{газ} = 2CuO_{\text{тв}} + Fe_2O_3\,\text{тв} + 4SO_2\,\text{газ} + Q \qquad (I.3)$$

Взаимодействие образовавшихся окислов, а также присутствующего в концентрате мела с сернистым газом и кислородом:

$$Fe_2O_3\,\text{тв} + 3SO_2\,\text{газ} + 1{,}5O_2\,\text{газ} = Fe_2(SO_4)_3\,\text{тв} \qquad (I.4)$$

$$CuO_{\text{тв}} + SO_2\,\text{газ} + 0{,}5O_2\,\text{газ} = CuSO_4\,\text{тв} \qquad (I.5)$$

$$CaCO_3\,\text{тв} + SO_2\,\text{газ} + 0{,}5O_2\,\text{газ} = CaSO_4\,\text{тв} + CO_2\,\text{газ} \qquad (I.6)$$

Некоторое количество сульфатов может образоваться при взаимодействии окислов, мела с SO_3

$$Fe_2O_3\,\text{тв} + 3SO_3\,\text{газ} = Fe_2(SO_4)_3\,\text{тв} \qquad (I.7)$$

$$CuO\,\text{тв} + SO_3\,\text{газ} = CuSO_4\,\text{тв} \qquad (I.8)$$

$$CaCO_3\,\text{тв} + SO_3\,\text{газ} = CaSO_4\,\text{тв} + CO_2\,\text{газ} \qquad (I.9)$$

Образование серного ангидрида в газах обжига молибденитовых концентратов может быть значительным, поскольку MoO_3 является катализатором реакции $SO_2 + 0{,}5O_2 \rightleftarrows SO_3$

Вторичные реакции образования молибдатов при взаимодействии окислов и сульфатов металлов-примесей с трехокисью молибдена

$$Fe_2O_3\,\text{тв} + 3MoO_3\,\text{тв} = Fe_2(MoO_4)_3\,\text{тв} \qquad (I.10)$$

$$CuO_{\text{тв}} + MoO_3\,\text{тв} = CuMoO_4\,\text{тв} \qquad (I.11)$$

$$Fe_2(SO_4)_3\,\text{тв} + 3MoO_3\,\text{тв} = Fe_2(MoO_4)_3\,\text{тв} + 3SO_2\,\text{газ} \qquad (I.12)$$

$$CuSO_4\,\text{тв} + MoO_3\,\text{тв} = CuMoO_4\,\text{тв} + SO_3\,\text{газ} \qquad (I.13)$$

Молибдат кальция может образоваться только по реакции с металлом

$$CaCO_3\,\text{тв} + MoO_3\,\text{тв} = CaMoO_4\,\text{тв} + CO_2\,\text{газ} \qquad (I.14)$$

сульфат кальция с трехокисью молибдена не реагирует [4].

Взаимодействие дисульфида и трехокиси молибдена

$$MoS_2\,\text{тв} + 6MoO_3\,\text{тв} = 7MoO_2\,\text{тв} + 2SO_2\,\text{газ} \qquad (I.15)$$

Эта реакция может протекать только в отсутствие кислорода, так как при доступе его к поверхности молибденита идет реакция (I.I). Поэтому двуокись молибдена образуется лишь внутри спекшихся в результате перегрева комков [4].

Изменяя условия обжига, можно способствовать или препятствовать протеканию различных типов реакций и тем самым влиять на состав огарка.

Если обжиг осуществляется таким образом, что твердый материал лежит на поду печи слоем заметной толщины, а обжиговые газы проходят под поверхностью слоя, то вследствие плохого контакта между твердыми частицами и газом затрудняется протекание реакций (I.I)-(I.9).

При тех же условиях, вследствие хорошего контакта твер-

дных частиц создаются благоприятные условия для твердофазных реакций (I.10)-(I.15). В результате огарок содержит мало сульфатов и металлы-примеси практически нацело связаны в молибдаты.

Совсем иная картина наблюдается при обжиге во взвешенном состоянии, когда обеспечивается максимальный контакт твердых частиц с обжиговыми газами и минимальный - с другими твердыми частицами. Поэтому металлы-примеси присутствуют в огарке только в форме сульфатов, а молибдаты практически отсутствуют.

Выбор способа обжига молибденитового концентрата определяется назначением огарка, так как производство ферромолибдена и производство парамолибдата аммония предъявляют к составу огарка совершенно различные требования. В первом случае главными являются минимальное (не более 0,2%) содержание в огарке серы (как сульфидной, так и сульфатной, так как при выплавке ферромолибдена сульфатная сера может восстанавливаться до сульфидной). Присутствие же в огарке молибдатов и двуокиси молибдена не играет никакой роли, так не отражается на извлечении молибдена из огарка в ферросплав. Во втором случае, наоборот, содержание сульфатов в огарке не ограничивается, но крайне нежелательно присутствие в нем молибдатов и двуокиси молибдена, которые не растворяются в аммиачной воде или растворяются очень незначительно. Прямое извлечение молибдена в аммиачный раствор (без дополнительной переработки остатка от выщелачивания) при выщелачивании огарков, содержащих молибдаты и двуокись молибдена, составляет, в зависимости от состава исходного концентрата, 75-85%, а при выщелачивании огарков, не содержащих молибдатов и двуокиси, может достигать 96,5% [4, с.55].

Образование молибдата кальция в ходе выщелачивания по реакции

$$CaSO_{4\,тв} + (NH_4)_2MoO_{4\,р\text{-}р} = CaMoO_{4\,тв} + (NH_4)_2SO_{4\,р\text{-}р}$$

и адсорбцию молибдена осадком гидроокиси железа, образующейся по реакциям

$$Fe_2(SO_4)_{3\,р\text{-}р} + 6NH_4OH_{р\text{-}р} = 2Fe(OH)_{3\,тв} + 3(NH_4)_2SO_{4\,р\text{-}р} \quad (I.16)$$

$$Fe_2(MoO_4)_{3\,тв} + 6NH_4OH_{р\text{-}р} = 2Fe(OH)_{3\,тв} + 3(NH_4)_2MoO_{4\,р\text{-}р} \quad (I.17)$$

можно предотвратить добавлением в раствор карбоната аммония; при этом кальций связывается в нерастворимый $CaCO_3$, а железо - в основной карбонат $x\,Fe(OH)_3 \cdot y\,Fe_2(CO_3)_3 \cdot z\,H_2O$, слабо адсорбирующий MoO_4^{2-}.

Поэтому при получении из молибденитовых концентратов ферромолибдена обжиг проводят в многоподовых печах, а при получении парамолибдата аммония - в печах кипящего слоя.

Так как в основе технологической цепочки получения различных соединений молибдена и металлического порошка этого металла лежит получение парамолибдата аммония, целесообразно рассмотреть обжиг молибденита в кипящем слое.

Процесс обжига молибденита в кипящем слое необходимо проводить при достаточно строгом соблюдении теплового режима, так как температуры начала спекания огарка (550-600°C) и воспламенения концентратов (500°C) близки. Кроме того, скорость окисления зависит от структуры оболочек, образуемых твердыми продуктами реакции. При 400°C оболочка трехокиси молибдена на сульфиде достаточно твердая, при 500 - менее плотная и окисление идет по диффузионному механизму. При 600°C оболочка трехокиси молибдена рыхлая и скорость процесса определяется скоростью химической реакции. Поэтому температура слоя составляет 585-595°C. В промышленных агрегатах с целью предупреждения оплавления обжиг ведут при температуре 550-575°C.

I.3.Описание установки для обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое.

Печь кипящего слоя (КС) для обжига молибденита несколько отличается от печей обжига других концентратов по конструкции, габаритам и масштабу производства. Если в цветной металлургии применяют печи КС с площадью пода 30-90 м^2 с

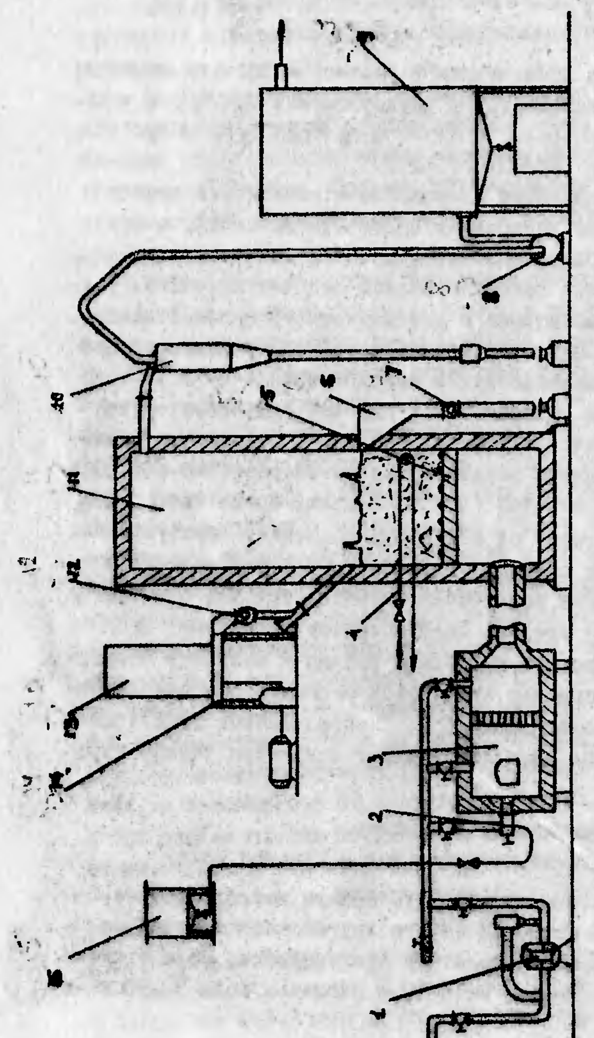


Рис. I.I Установка для обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое:
I – воздуходувка; 2 – форсунка; 3 – топка под давлением; 4 – система водяного охлаждения для съема избыточного тепла; 5 – бачок для мазута;
6 – тарельчатый питатель; 7 – бункер; 8– шлюзовый затвор; 9 – камера печи;
I0 – циклон; II – решетка (подина); I2 – разгрузочный порог; I3 – дымосос;
I4 – электрофильтр

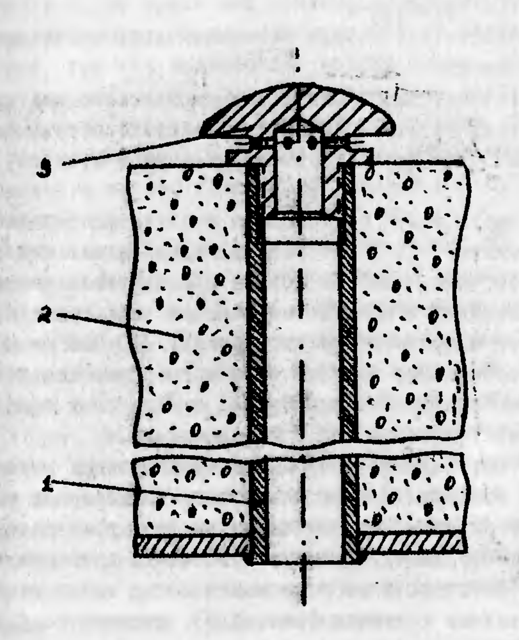


Рис. I.2 Устройство сопла воздухораспределительной решетки

I – патрубок; 2 – жароупорный бетон;
3 – съемный колпачок с отверстиями

производительностью 6-8 $\frac{т}{м^2\ сутки}$, то при обжиге молибденитового концентрата площадь пода 4-6, реже 10 $м^2$, производительность 1,3-1,6 $\frac{т}{м^2\ сутки}$.

Схема установки для обжига молибденитовых концентратов в КС приведена на рис. I.I.

ПКС представляет собой шахту цилиндрического или прямоугольного сечения, выполненную из жароупорного бетона или футерованную шамотным кирпичом и заключенную в стальной кожух 9 .

В нижней части шахты расположена воздухораспределительная решетка (подина) II , которая является важным конструктивным элементом печи, так как должна обеспечивать равномерную подачу воздуха в поперечном сечении печи при сравнительно небольшом сопротивлении его проходу /50-200 мм H_2O /, предотвратить просыпание твердой фазы в пространство под подиной, иметь достаточную жаропрочность при рабочих температурах, быть достаточно простой в изготовлении.

В цветной металлургии и промышленности редких металлов приняты поды с соплами. В печи для обжига молибденита под состоит из перфорированного стального листа с приваренными к нему трубками (соплами), пространство между которыми залито жароупорным бетоном. В верхнюю часть сопел ввинчивают стальные грибовидные колпачки (рис. I.2), имеющие по 6-8 отверстий диаметром 2-4 мм для выхода воздуха. Диаметр верхней Диаметр верхней части колпачка и расстояние между ее нижним срезом и плоскостью подины рассчитаны таким образом, чтобы при оседании материала на подину после прекращения подачи воздуха основание конуса, образованного твердыми частицами, не достигало отверстий для выхода воздуха; этим предотвращается возможность просыпания материала под подину, т.е. обеспечивается ее беспровальность.

Конструкция сопел обусловливает равномерность подачи воздуха, т.е. в значительной степени определяет процесс кипения, его аэродинамику, эффективность использования сжатого воздуха и степень выноса пыли с обжиговыми газами. Надежные теоретические расчеты конструкции сопел отсутствуют, поэтому сопла подбирают для каждого процесса, в зависимости

от его технологических параметров и физических свойств обжигаемого материала. Применяемые сопла с горизонтальными отверстиями создают широкий и разветвленный поток воздушных струй. В то же время над соплами возникают обратные токи материала и газа, вызывающие ускоренный износ и разрушение головок, так как воздействие потока на них проходит под углом атаки около 25°. Разрушение головок возрастает с увеличением скорости дутья и температуры обжига. Общее число сопел устанавливают с таким расчетом, чтобы общая площадь так называемого живого сечения составляла 0,3-0,5% от общей площади пода.

Узел загрузки концентрата (см. рис.I.I) состоит из цилиндрического бункера 7 (в конических бункерах молибденитовые концентраты зависают) с установленным под ним тарельчатым питателем 6 . При вращении тарели лежащий на ней материал сбрасывается неподвижным ножом в кольцевой желоб, а из последнего скребками, закрепленными на тарели, - в выгрузочную тачку. Далее концентрат через герметичный шлюзовой питатель 8 , предотвращающий выброс газов из печи, и загрузочную трубу непрерывно подается непосредственно в кипящий слой. Скорость загрузки равна производительности тарельчатого питателя и определяется расстоянием между нижним срезом бункера и тарелью (устанавливается с помощью подвижной обечайки), а также скоростью вращения тарели.

В печах более высокой производительности, например, для обжига цинковых или никелевых концентратов, концентрат поступает сначала в загрузочную камеру /форкамеру/, которая примыкает к корпусу печи и является частью ее рабочего пространства.

На зарубежных заводах все большее распространение получают скоростные ленточные забрасыватели, которые позволяют разбрасывать шихту равномерно по поверхности кипящего слоя, это позволяет улучшить качество огарка и отказаться от форкамеры. Однако, увеличивается пылевынос. Его снижения можно достигнуть при загрузке шихты внутрь кипящего слоя.

Консрукция загрузочного узла печей КС определяется с одной стороны необходимостью четкого регулирования количес-

тва загружаемого материала в слой, с другой его свойствами. При обжиге цинковых концентратов, получаемых гидрометаллургическим способом, и имеющих влажность 25-30%, пульпа с концентратом подается в печь КС самотеком.

Воздух в печь кипящего слоя подается воздуходувками 1, обеспечивающими давление не менее 2000 мм вод.ст.

Огарок из кипящего слоя непрерывно пересыпается через разгрузочное отверстие, нижний край которого (порог выгрузки) расположен на уровне 1000-1500 мм над подиной, накапливается в бункере 12 и через герметичный питатель 8 периодически выгружается в контейнеры. При работе на гранулированном материале используется также периодическая выгрузка огарка через течку, расположенную непосредственно над подиной.

Запыленные газы выходят из печи через отверстие, расположенное под сводом. Основная часть пыли обычно улавливается циклонами 10. Для глубокой очистки газов от тонких частиц пыли, прошедших циклоны, могут использоваться аппараты различного типа: сухие или мокрые электрофильтры или рукавные фильтры с рукавами из стеклоткани. По-видимому, целесообразно в тех случаях, когда обжигаемый концентрат не содержит рения, устанавливать сухой электрофильтр или рукавный фильтр; а при обжиге ренийсодержащих концентратов - мокрый электрофильтр или, последовательно, сухой электрофильтр (или рукавный) и мокрый электрофильтр. Очищенные газы вентилятором выбрасываются в атмосферу.

Выносная топка 3 служит для разогрева кипящего слоя до рабочей температуры в период запуска. Топка работает под давлением; подаваемый в печь воздух нагревается в ней с помощью форсунки 2, работающей на жидком топливе или газе, до 600^0. Выносная топка может отсутствовать. Тогда разогрев кипящего слоя осуществляется либо пламенем форсунок, устанавливаемых над слоем, либо с помощью электрических нагревателей, расположенных в пазах вмонтированных в кладку чугунных плит.

Устойчивая работа печи обеспечивается с помощью систем автоматического регулирования и контрольно-измерительных

приборов. Наиболее сложной и ответственной является система автоматического регулирования температуры обжига путем изменения скорости загрузки в печь концентрата. Эта система состоит из установленной в кипящем слое термопары, пишущего потенциометра с реостатным датчиком, нелинейного регулятора, исполнительного механизма и двигателя постоянного тока с независимым возбуждением, являющегося приводом тарельчатого питателя. При повышении температуры в печи исполнительный механизм увеличивает силу тока в цепи возбуждения двигателя и одновременно уменьшает напряжение, подаваемое на якорь, что приводит к снижению числа оборотов тарели; при понижении температуры скорост вращения тарели увеличивается. Отношение максимальной скорости загрузки к минимальной равно 5. Отклонения температуры обжига от заданной не превышают $\pm 2,5^0$ С. Автоматически поддерживаются постоянными расход воздуха и разрежение под сводом печи.

Кроме перечисленных регулируемых параметров, при работе печи контролируются давление воздуха под подиной, т.е. сопротивление кипящего слоя, падение которого свидетельствует о нарушении кипения, температура в надслоевой зоне печи, разрежение и температура в различных точках газового тракта. Высота кипящего слоя определяется необходимым временем пребывания материала в слое, качеством получаемого огарка, достижением максимальной производительности. Повышение уровня кипящего слоя до 1,5-2,0 м способствует улучшению качества огарка за счет лучшего массообмена.

1.4. Режим обжига.

1.4.1. Обжиг негранулированного концентрата.

Важнейшими параметрами, определяющими возможность устойчивой работы печи КС и получения огарка хорошего качества, являются расход воздуха и температура.

При обжиге в кипящем слое подаваемый в печь воздух выполняет две функции: во-первых, кислород воздуха является основным реагентом при обжиге, во-вторых, восходящий поток воздуха поддерживает твердые частицы во взвешенном состоянии.

Максимальная (критическая) линейная скорость псевдоожижения сыпучих материалов $V_{кр}$ определяется, как правило, экспериментально из зависимости сопротивления слоя Δp от линейной скорости газового потока, рассчитанной на полное сечение аппарата в зоне слоя. При отсутствии экспериментальных данных критическая скорость может быть рассчитана по одной из многочисленных формул, приведенных в литературе, например [5].

Минимальная линейная скорость воздуха для псевдоожижения молибденитовых концентратов и промпродуктов составляет примерно 2 см/с при нормальных условиях; это отвечает расходу воздуха 72 $м^3/м^2ч$.

При повышении температуры, вызывающей увеличение вязкости воздуха, для перевода частиц во взвешенное состояние оказывается достаточным меньший его расход: в условиях обжига молибденитовых концентратов (температура 560°С) около 35 $Нм^3/м^2ч$. Однако при псевдоожижении полидисперсного материала и скорости газа, близкой к критической, может наблюдаться сегрегация частиц - оседание наиболее крупных частиц на воздухораспределительную решетку.

При непрерывной работе печи КС сегрегация приводит к накоплению в ванне крупных частиц и, наконец, к прекращению ее кипения. Поэтому стабильная непрерывная работа возможна только при скоростях воздухе, значительно превышающих критическую. В то же время слишком большое увеличение скорости воздуха нежелательно, так как приводит к возрастанию пылеуноса. В соответствии с этим максимальный расход воздуха при обжиге молибденитовых концентратов обычно лежит в пределах 180-250 $нм^3/(м^2ч)$, что в 1,5-2 раза превышает количество воздуха, теоретически необходимое для окисления сульфидов; пылеунос при этом составляет 25-45% от массы концентрата в зависимости от его гранулометрического состава.

Температурный интервал, в котором возможен обжиг молибденитовых концентратов в ПКС, ограничен снизу температурой возгорания концентрата в кипящем слое (500-515°С), а сверху-температурой начала спекания огарка (580-590°С). Однако длительная устойчивая работа печи КС обеспечивается лишь при

температуре, не превышающей 560°С. Дело в том, что значительное количество тонких частиц концентрата выносится из кипящего слоя и окисляется, витая над ним. Вследствие этого температура в надслоевой зоне высотой 1 м примерно на 20°С превышает температуру в кипящем слое. Если температура обжига выше чем 560-570°С на стенках печи в надслоевой зоне образуются плотные наросты из спекшихся окисленных частиц; куски этих наростов падают в слой и накапливаются на подине, нарушая кипение.

Температура обжига сильно влияет на качество получаемого огарка: чем выше температура, тем больше скорость окисления молибденита, а, следовательно, тем полнее при той же производительности печи протекает обжиг. Поэтому рабочая температура обжига близка к максимальной и составляет 555-560°С.

При описанных режимах обжига производительность печи составляет 1200-1300 кг/сутки по стандартному концентрату, или 600-800 кг/сутки по огарку, на 1 $м^3$ объема кипящего слоя, т.е. примерно 1000 кг/сутки по концентрату, или 450-650 кг/сутки по огарку, на 1 $м^2$ пода при высоте слоя 1200-1300мм, а степень окисления молибдена в огарке - 95-98%.

Уносимая из кипящего слоя пыль окислена примерно на 40-50%. За время пребывания в надслоевой зоне печи (1-2 мин) степень окисления частиц пыли увеличивается незначительно (на 15-20%). В результате пыль содержит до 8-10% сульфидной серы (против 30-32% в стандартных концентратах), что соответствует степени окисления 55-70%.

Система, состоящая из циклонов и сухого электрофильтра, обеспечивает хорошее (около 99%) улавливание пыли, причем в циклонах оседает 85-90% пыли. Однако, вследствие недостаточной степени окисления пыль требует дообжига в муфельных, трубчатых или многоподовых печах; возврат пыли в печь КС без предварительного укрупнения (грануляции) невозможен.

1.4.2 Обжиг гранулированного концентрата

Этот обжиг позволяет существенно улучшить показатели обжига в кипящем слое, так как, во-первых, обеспечивается возможность возврата на грануляцию и затем на дообжиг в печь

КС неполно окисленной пыли, во-вторых, при работе на гранулах значительно возрастает производительность печей. Кроме того, появляется возможность обжигать в кипящем слое наиболее тонкие концентраты, которые без грануляции обжигать в печах КС не удается из-за слишком большого пылеуноса (при обжиге сорского концентрата до 70%) [4, с.44].

Грануляция осуществляется на чашевом грануляторе. В качестве связки используется бентонит (глина, обладающая хорошими вяжущими свойствами). Шихта для грануляции содержит 5-6% бентонита, 12-16% воды, остальное - концентрат и оборотная пыль. На обжиг направляются гранулы крупностью до 2 мм без предварительной сушки.

При переходе к обжигу гранулированного концентрата режим работы печей КС сильно изменяется. Гранулы во много раз крупнее частиц исходного концентрата, и поэтому для их псевдоожижения требуется значительно большая скорость воздуха: минимальная скорость псевдоожижения при нормальных условиях равна 17,5 см/с (630 нм^3/м^{2}ч), а оптимальный расход воздуха при обжиге в кипящем слое гранулированного концентрата - 750 нм^3/м^{2}ч.

Гранулы обладают в псевдоожиженном состоянии гораздо большей кинетической энергией, чем частицы негранулированного огарка, что сильно затрудняет образование в кипящем слое их конгломератов. Благодаря этому гранулированный огарок в печи КС не спекается даже при температуре 600-620°С. Пыль при обжиге гранулированного концентрата, количество которой составляет 35-40%, образуется, в основном, в результате истирания обожженных гранул и содержит мало неокислившихся сульфидов (степень окисления пыли в среднем 93%). Это устраняет перегрев в надслоевой зоне и позволяет поднять температуру обжига до 580°. Более высокая рабочая температура обжига приводит к возрастанию скорости окисления сульфидов, и производительность печи может быть увеличена без ухудшения качества огарка. Выделяющийся при этом избыток тепла расходуется на нагрев дополнительного количества воздуха.

Хотя пылеунос при обжиге гранулированного концентрата не уменьшается, выход материала, направляемого на обжиг, возрастает. Причина состоит в том, что частицы сульфидов, переходящие в пыль при разрушении или истирании неокисленных гранул, значительно крупнее частиц, образующихся при истирании окисленных гранул. В результате при средней степени окисления пыли ~ 93% более крупная циклонная пыль (примерно 55-60% от общего количестве пыли) имеет степень окисления 90%, а тонкая пыль рукавного фильтра или электрофильтров (выход 40-45% от общего количества пыли) - 98-99%, последняя направляется на выщелачивание вместе с огарком.

При оптимальных условиях обжига гранулированного материала (температура 580°, расход воздуха 750 нм^3/м^{2}ч) производительность печи по материалу, направляемому на выщелачивание (степень окисления 98%) составляет 1,7-2 т/м^{3}сутки, что в 2-2,5 раза выше, чем при обжиге без предварительной грануляции [4, с.45].

1.5 Расчет печи кипящего слоя

Цель расчета в общем случае состоит в том, чтобы при заданных производительности и качества огарка (т.е. степени окисления молибдена в огарке) и выбранных условиях обжига (обжиг с предварительной грануляцией или без нее, температура обжига) определить размеры печи и расход воздуха.

Все исходные и определяемые параметры связаны между собой. В самом деле, для поддержания заданной температуры обжига, приход тепла, отвечающий требуемой производительности печи по концентрату, должен быть равен расходу тепла, а значительная часть тепла расходуется на нагрев поступающего в печь воздуха; это определяет взаимную связь между производительностью печи и расходом воздуха. Производительность печи связана также с объемом кипящего слоя: если объем недостаточен, не удается получить огарок заданного качества. И, наконец, расход воздуха связан с площадью пода печи, поскольку известен оптимальный расход воздуха на 1 м^2 площади пода при обжиге гранулированного или негранулированного концентрата.

Это обусловливает строгую последовательность выполнения расчета и необходимость использования определенных допущений

с последующим уточнением результатов расчета.

Ниже, в порядке, отвечающем последовательности выполнения расчета, рассмотрена сущность каждого из его разделов.

I.5.I Определение расхода воздуха

Расход воздуха определяется из условия равенства прихода и расхода тепла при заданных производительности печи и температуре обжига. Расчет включает следующие этапы:

Расчет материального баланса обжига, в результате которого вычисляются количество и состав (химический и рациональный) продуктов обжига (огарок, пыль газы) и теоретически необходимое количество воздуха. Исходными данными для расчета материального баланса, кроме производительности печи по концентрату, являются химический и минералогический состав концентрата; состав огарка, отвечающий заданной степени окисления; выход пыли и степень ее окисления; Необходимы также данные о том, какая часть пыли окисляется в слое и какая – в надслоевой зоне. При отсутствии таких данных обычно принимается, что в слое выгорает серы в два раза больше, чем в надслоевой зоне.

Расчет теплового баланса кипящего слоя при теоретическом расходе воздуха.

Исходными данными для расчета теплового баланса в первую очередь служат результаты расчета материального баланса обжига при теоретическом расходе воздуха. Статьями прихода в тепловом балансе являются:

I) физическое тепло концентрата при температуре $20^\circ C$;
2) физическое тепло воздуха при температуре $20^\circ C$;
3) тепло горения содержащихся в концентрате флотореагентов (условно можно принять керосин): в кипящем слое сгорает примерно 80% флотореагентов, остальное – в надслоевой зоне.
4) тепло реакций окисления сульфидов; для основной реакции окисления MeS_2 – рекомендуется рассчитывать тепловой эффект при температуре обжига с учетом изменения теплоемкости с температурой:

$$Q_T = Q^\circ_{298} + \int^{T} \Delta C_p \cdot dT, \qquad (I.I8)$$

где Q°_{298} – тепловой эффект реакции при стандартных условиях ($Q^\circ_{298} = -H^\circ_{298}$);
ΔC_p – алгебраическая сумма теплоемкостей веществ, участвующих в реакции ($\Delta C_p = \sum C_{p\,продуктов} - \sum C_{p\,исходн.}$)

Для остальных реакций можно ограничиться расчетом стандартного теплового эффекта.

Расход тепла включает следующие статьи:

I) тепло, уносимое продуктами обжига (огарком, пылью и газами) при температуре кипящего слоя;
2) потеря тепла через стенки печи в зоне слоя; поскольку размеры печи неизвестны, расчет потерь тепла через стенки невозможен. Поэтому условно принимается, что они составляют 3-5% от суммарного прихода тепла.

Расход тепла при теоретическом расходе воздуха значительно меньше, чем приход. Избыток тепла должен быть отведен путем подачи дополнительного количества воздуха (сверх теоретически необходимого) которое определяется как отношение избытка тепла к разности теплосодержаний воздуха при температуре обжига и $20^\circ C$. Часть тепла может отниматься водой, подаваемой в трубы, установленные в кипящем слое. В этом случае количество избыточного воздуха соответственно уменьшается. Водоохлаждающие устройства (если они предусмотрены) должны быть рассчитаны.

Расход воздуха равен сумме теоретического и дополнительного количеств.

I.5.2 Определение размеров сечения печи

Площадь пода печи рассчитывают, зная суммарный часовой объем воздуха и оптимальный для данного материала удельный расход.

Если печь имеет круглое сечение, определяют внутренний диаметр шахты непосредственно из площади пода. Если же сечение шахты прямоугольное, задают отношение длины и ширины (обычно 2-3) и в дальнейшем уточняют их.

I.5.3 Определение высоты кипящего слоя

Высота кипящего слоя находится как отношение объема ки-

пящего слоя к сечению печи. Объем кипящего слоя должен быть достаточным для получения заданной степени окисления молибдена в огарке, которая зависит от времени пребывания материала в слое. Особенностью печей КС является интенсивное перемешивание материала. Вследствие этого выгружаемый материал (огарок) состоит из частиц, продолжительность пребывания которых в кипящем слое колеблется от нуля до промежутка времени, во много раз превышающего продолжительность полного окисления. При определении объема кипящего слоя используется соотношение между производительностью печи, объемом кипящего слоя, расстоянием от точки загрузки до точки выгрузки, температурой обжига и качеством огарка, учитывающее перемешивание частиц.

$$C_{н.о} = C_{н.о\,мин} + C_{н.о\,исх} \int_0^{\tau_0} \rho'(\tau) \cdot F(\tau) \cdot d\tau \qquad (I.19)$$

где $C_{н.о}$ – доля неокисленного молибдена в огарке;

$C_{н.о\,мин}$ – доля неокисленного молибдена, остающаяся при данной температуре обжига при любой его продолжительности; доля наиболее распространенных концентратов и температуры 550-580°С $C_{н.о\,мин} = 0,0155$;

$C_{н.о\,исх}$ – доля неокисленного молибдена в материале, поступающем на обжиг, по отношению к концентрату ($C_{н.о\,исх} = 1$ при обжиге концентрата и $C_{н.о\,исх} < 1$ при обжиге гранулированной смеси концентрата и оборотной пыли)

$\rho'(\tau)$ – плотность распределения частиц огарка по продолжительности пребывания в печи, зависящая от производительности печи, объема кипящего слоя, расстояния между точками загрузки и выгрузки, от крупности обжигаемых частиц и скорости воздуха;

$F(\tau)$ – функция убывания, характеризующая зависимость содержания неокисленного молибдена от продолжительности выдержки концентрата

в условиях обжига; значение функции при продолжительности обжига определяется выражением

$$F(\tau_i) = \frac{C_{н.о}(\tau_i) - C_{н.о\,мин}}{1 - C_{н.о\,мин}}$$

здесь $C_{н.о}(\tau_i)$ – доля неокисленного молибдена от содержания его в исходном концентрате, остающаяся после обжига продолжительностью

τ_0 – продолжительность обжига, после которой содержание неокисленного молибдена в огарке не уменьшается:

$$C_{н.о}(\tau \geq \tau_0) = C_{н.о\,мин}; \quad F(\tau \geq \tau_0) = 0$$

функция $F(\tau)$, представляющая собой один из вариантов описания кинетики обжига, определяется экспериментально на лабораторной модели кипящего слоя с периодической загрузкой порции материала.

Для стандартных молибденитовых концентратов (гранулированных или негранулированных), получены два варианта описания функций $F(\tau)$ [6,7]:

$$F(\tau) = 1 - 5,85 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[2,16 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \tau + 9,37 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[2,70 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \tau^{1,25} - 1,24 \exp\left[0,54 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \tau^{0,15} + 0,928 \cdot \exp\left[0,27 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{T}\right)\right] \tau^{0,125}, \quad 0 \leq \tau < \tau_0 \qquad (I.20)$$

и $F(\tau) = \exp\{-\tau^{0,775} \cdot 0,331 \cdot \exp[\,1,765 \cdot 10^4 \cdot$

$$\cdot \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{T}\right)\Big]\Big\}; \quad 0 < \tau < \infty \qquad (I.21)$$

где τ - продолжительность обжига, мин;

T - температура обжига, К.

Значения τ_0 определяются выражением:

$$\tau_0 = 30 \cdot exp\left[2{,}16 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{843}\right)\right], \text{ мин} \qquad (I.22)$$

Функция $\rho'(\tau)$ отражает закономерности перемешивания твердых частиц в кипящем слое. Поскольку движение частиц хаотическое, для описания перемешивания может быть использовано выражение, аналогичное уравнению диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

где $\mathcal{D}$ - коэффициент перемешивания твердых частиц в кипящем слое;

x - расстояние от точки загрузки до точки выгрузки.

Соответствующее уравнение для $\rho'(\tau)$ [8, с.108] имеет вид:

$$\rho'(\tau) = \frac{k \cdot w}{\gamma \cdot v}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \mathcal{D} \tau}{l^2}\right)\right], \frac{1}{\text{мин}} \qquad (I.23)$$

где w - скорость загрузки материала в слой в минуту; кг/мин;

v - объем материала кипящего слоя, м^3;

l - расстояние между точками загрузки и выгрузки (длина печи), см;

$\mathcal{D}$ - коэффициент перемешивания, см^2/мин;

τ - продолжительность процесса, мин;

k - коэффициент, учитывающий уменьшение массы окисленных частиц по сравнению с исходными: $k = 0{,}93$ для концентрата и $k = 0{,}8$ для гранул (масса уменьшается дополнительно вследствие испарения воды);

γ - объемная масса материала в кипящем слое; при обжиге гранулированного и негранулированного молибденитового концентрата γ = 1000 кг/м^3.

Коэффициент перемешивания зависит от линейной скорости воздуха и размера частиц в кипящем слое; его можно рассчитать по формуле, выведенной при обработке экспериментальных данных [9,10]:

$$\mathcal{D} = 3{,}2\,(V - V_{кр})\,\frac{1}{1 + d^2}, \text{ см}^2/\text{с} \qquad (I.24)$$

где V - линейная скорость воздуха в кипящем слое (с учетом расширения газа при нагреве до температуры слоя), см/с;

$V_{кр}$ - линейная скорость псевдоожижения при температуре обжига, см/с;

d - размер частиц, мм

При повышении температуры $V_{кр}$ уменьшается вследствие возрастания вязкости воздуха:

$$V_{кр_2} = V_{кр_1} \cdot \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$$

где μ - динамическая вязкость газа; для воздуха [11]

$$\mu_t = \frac{395}{T + 122}\left(\frac{T}{273}\right)^{3/2}$$

Для смеси частиц разной крупности средний (эквивалентный) диаметр рассчитывается по формуле

$$d_{ср} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta_i}{d_i}},$$

где Δ_i - массовая доля частиц с размером d_i.

Подставив в (I.19) выражение (I.23), описывающее $\rho'(\tau)$

и выполнив преобразования, получим:

$$\frac{C_{н.о}-C_{н.о\,мин}}{C_{н.о\,иск}}=\frac{k\cdot w}{\gamma\cdot V}\int_0^{\tau_0}[1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-\frac{n^2\pi^2 D\tau}{\ell^2})]F(\tau)\,d\tau,$$

откуда при заданном максимальном содержании неокисленного молибдена в огарке $C_{н.о\,зад}$,

$$V=\frac{k\cdot w\cdot C_{н.о\,иск}}{\gamma(C_{н.о\,зад}-C_{н.о\,мин})}\cdot\int_0^{\tau}[1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-\frac{n^2\pi^2 D\tau}{\ell^2})]F(\tau)\,d\tau \quad (I.25)$$

Значение определенного интеграла в выражении (I.25) может быть найдено графическим методом. Однако, поскольку $F'(\tau)$ содержит сумму ряда, а формула (I.25) задана довольно громоздкими выражениями, вычисления оказываются трудоемкими. Значительно более эффективен расчет с помощью ЭВМ.

Следует отметить, что, если $F(\tau)$ задана выражением (I.20), численное интегрирование в уравнении (I.25) должно выполняться строго до τ_0, так как при $\tau>\tau_0$ вычисляемые значения становятся отрицательными. Это ограничение отсутствует при использовании выражения (I.21): в качестве верхнего предела интегрирования может быть использовано любое значение $\tau\geq\tau_0$, в том числе и ∞.

I.5.4 Уточнение расхода воздуха

После определения размеров зоны кипящего слоя становится возможным точный расчет потерь тепла через стены и уточнение расхода воздуха.

Тепловые потери через стенки рассчитываются по следующей формуле [I2]:

$$Q=\frac{t_г-t_в}{\frac{1}{\alpha_{вн}\cdot F_{вн}}+\sum_{i=1}^{n}\frac{\delta_i}{\lambda_i F_i}+\frac{1}{\alpha_{нар}\cdot F_{нар}}}, \quad (I.26)$$

где $t_г$ и $t_в$ – соответственно температуры газов в печи и окружающего воздуха, ^{0}C;

$F_{вн}$ и $F_{нар}$ – внутренняя и наружная поверхности кладки, м^2;

F_i – средняя поверхность соответствующего слоя, м^2;

δ_i – толщина соответствующего слоя, м;

λ_i – коэффициент теплопроводности соответствующего слоя, ккал/(м ч град);

$\alpha_{вн}$ и $\alpha_{нар}$ – коэффициент теплоотдачи, ккал/м^2 ч град

Коэффициент теплоотдачи от кожуха печи к окружающему воздуху может быть рассчитан по следующей формуле [I3]:

$$\alpha_{нар}=k\sqrt[4]{t_{нар}-t_в}+\frac{4{,}96\cdot\varepsilon[(\frac{T_{нар}}{100})^4-(\frac{T_в}{100})^4]}{t_{нар}-t_в}, \quad (I.27)$$

где ε – степень черноты наружной поверхности кладки (или кожуха);

k – коэффициент, зависящий от расположения теплоотдающей поверхности в пространстве (для горизонтальной, обращенной вниз, k =1,4; для обращенной вверх k =2,8; для вертикальной k =2,2).

При $t_{нар}$ =50-350^{0}С применима приближенная формула, предложенная В.П.Линчевским [II,с.337]:

$$\alpha_{нар}=8+0{,}05\,t_{нар}, \quad \text{ккал/(м}^2\text{ ч град)}$$

Коэффициент теплоотдачи от кипящего слоя к стенке очень велик ($\alpha_{вн}$ =200-300 ккал/(м^2 ч град), и температура внутренней поверхности стенки практически не отличается от температуры кипящего слоя. Поэтому формула(I.26) может быть упрощена:

$$Q=\frac{t_{вн}-t_в}{\sum_{i=1}^{n}\frac{\delta_i}{\lambda_i F_i}+\frac{1}{\alpha_{нар}\cdot F_{нар}}}$$

Расчет тепловых потерь значительно облегчает приведенная в работе [I2] методика, в соответствии с которой удельные тепловые потери определяются с помощью вспомогательных графиков и таблиц.

После определения потерь тепла через стенки и уточнения

расхода воздуха составляются сводные таблицы материального баланса обжига и теплового баланса зоны кипящего слоя.

I.5.5 Расчет материального и теплового баланса надслоевой зоны

В расчете материального баланса надслоевой зоны учитывается протекающий в небольшой степени процесс доокисления пыли и горение флотореагентов.

Приход тепла в надслоевой зоне включает следующие статьи:

1) тепло, вносимое газами и пылью, поступающими из слоя, имеющего температуру газа;

2) тепло сгорания флотореагентов (можно принять, что в надслоевой зоне сгорает 20% содержащихся в концентрате флотореагентов от их количества в концентрате);

3) тепло окисления сульфидов пыли.

Статьи расхода тепла:

1) Тепло, уносимое газами и пылью при температуре отходящих газов;

2) Тепло, теряемое через стенки надслоевой зоны (рассчитывается по средней температуре между температурой слоя и отходящих газов).

Высота надслоевой зоны принимается равной 3–6 м.

Для расчета теплового баланса необходимо при известных размерах и футеровке печи определить температуру отходящих газов. Это можно сделать с помощью следующего метода. Для двух условно выбранных температур отходящих газов рассчитывается тепловой баланс надслоевой зоны и определяется разность между приходом и расходом тепла; затем температура отходящих газов находится как такая температура, при которой приход и расход тепла одинаковы.

Кроме рассмотренного выше расчета проектируемой печи, может представиться необходимым определить, как отразится на показателях работы действующей печи КС изменение режима обжига (например, введение грануляции, увеличение или уменьшение температуры обжига, высоты слоя и т.д.). Подобный расчет значительно проще; он выполняется в такой последовательности:

А. При переменной кинетике обжига (обжиг нового вида концентрата, изменение температуры) и известных размерах кипящего слоя из выражения

$$w = \frac{\gamma (C_{н.о\,зад} - C_{н.о\,мин}) \cdot v}{k \cdot C_{н.о\,исх} \int_0^{\tau_0} \left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{\ell^2}\right)\right] F(\tau)\, d\tau} \qquad (I.28)$$

определяют предельную производительность печи, при которой еще обеспечивается заданное качество огарка. Если кинетика обжига осталась прежней, а изменилась лишь высота слоя (путем изменения потока выгрузки), вместо вычислений по уравнению (I.28) можно воспользоваться вытекающей из него пропорциональной зависимостью между w и v:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

откуда

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{v_2}{v_1} \qquad (I.29)$$

Б. Рассчитывают материальный и тепловой баланс зоны кипящего слоя при новых производительности и температуре обжига или высоте слоя и определяют расход воздуха. Очевидно, что потери тепла через стенки в этом случае могут быть рассчитаны точно.

В. Сравнивают полученный расход воздуха с оптимальным для обжигаемого материала (концентрат, гранулы). Поскольку изменение режима, как правило, вводится с целью увеличения производительности печи, то новый расход воздуха должен быть больше прежнего. Если отклонение не превышает 50%, работа при новом расходе воздуха возможна. Если же требуемый расход воздуха слишком велик, то необходимо либо предусмотреть водяное охлаждение для съема части тепла, либо уменьшить производительность печи по сравнению с максимальной. В последнем случае должна быть рассчитана производительность, отвечающая тепловому балансу при приемлемом расходе воздуха.

Библиографический список
(к разделу I)

I. Диомидовский Д.А., Металлургические печи, М., Металлургия, 1973.
2. Кипящий слой в цветной металлургии, М., "Металлургия," 1978, 280с.
3. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А., Металлургия редких металлов, М., Металлургия, 1973, 607 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. М.,"Металлургия", 1970, 440 с.
5. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. М., "Химия", 1967, 664 с.
6. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М. "Известия вузов, цветная металлургия", 1968, №4, с.71
7. Вольдман Г.М. -"Известия вузов. Цветная металлургия", 1973, №6, с.91
8. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. - "Известия вузов.Цветная металлургия", 1969, №2, с.108
9. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н., Тумин Н.А. "Известия вузов. Цветная металлургия", 1966, №6, с.36
10. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. - "Известия вузов. Цветная металлургия", 1969, №3, с.110
11. Касаткин А.Г. "Основные процессы и аппараты химической технологии", изд.7, М., Госхимиздат, 1960, 829 с.
12. Китаев Б.И. и др. "Теплотехнические расчеты металлургических печей", М., "Металлургия", 1970, 528 с.
13. Михайленко А.Я., Крапухин В.В. "Печи цветной металлургии", М., Металлургиздат, 1959, 464 с.
14. Верятин У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ, М., Атомиздат, 1965, 460 с.
15. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1968, 470 с.

2 Хлорный метод переработки редкоэлементного сырья и его аппаратурное оформление

2.1. Общие сведения

В СССР методы хлорирования успешно внедрены в промышленность: хлорирование титановых шлаков, переработка лопаритовых концентратов, цирконовых концентратов, ванадийсодержащих шлаков, материалов, содержащих германий, кремний, бериллий. В ближайшем будущем методы хлорирования будут применять в металлургии вольфрама, молибдена, олова, редких платиновых металлов и др.

Широкое развитие методов хлорирования в технологии редких и рассеянных элементов объясняется несколькими основными причинами:

При хлорировании комплексного редкоэлементного сырья происходит грубое разделение на фракции компонентов сырья уже на стадии вскрытия, что существенно облегчает дальнейшую переработку.

Этим методом получают продукты в форме, удобной для дальнейшего их разделения и очистки.

Хлорирование позволяет организовать технологический процесс как непрерывное производство с применением аппаратов большой единичной мощности.

Сочетание в одном производстве стадий хлорирования и дальнейшего металлотермического получения металла позволяет создать технологическую схему, обеспечивающую минимальное количество вредных выбросов в окружающую среду.

Процесс хлорирования отличают высокие скорости взаимодействия хлорируемого материала с хлорирующим агентом, что обеспечивает большую производительность оборудования при полном усвоении хлора.

Промышленное хлорирование титансодержащих материалов с целью получения четыреххлористого титана развивается в трех направлениях:

- хлорирование брикетированной, гранулированной или сыпучей шихты в шахтных хлораторах непрерыв-

ного действия /ШХ/;

- хлорирование сыпучей шихты в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов;
- хлорирование в кипящем слое.

В настоящее время промышленно освоены два первых метода, к торые и будут рассмотрены более подробно.

2.2 Физико-химические основы процес

2.2.I Термодинамика процесса

Термодинамические основы металлургических процессов, частности, процессов хлорирования, подробно рассмотрены в р ботах I,2 .

Вероятность протекания того или иного процесса опреде ляется знаком и абсолютной величиной отвечающего ему измене ния энергии Гиббса (ΔG_T), рассчитанного для температуры процесса:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ ;$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298,16}^{T} \Delta C_p \, dT ;$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298,16}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT .$$

Для выполнения расчетов необходимо иметь следующие да ные: стандартные энтальпии образования (ΔH_{298}°) и энтропи (ΔS_{298}°) всех исходных веществ и продуктов реакции, а так температурные зависимости теплоемкости всех веществ, участ вующих в реакции. Если $\Delta G_T < 0$, протекание реакции в ну ном направлении тем более вероятно, чем больше абсолютная величина изменения энергии Гиббса. Если величина $\Delta G_T > 0$, з значит, что выход продукта мал; реакция может быть сдвину в нужную сторону удалением продуктов.

В первом приближении поступающий на хлорирование редк

Таблица 2.I

Термодинамическая оценка реакций хлорирования

Реакции	ΔG_T, ккал/моль			
	700°К	800°К	900°К	1000°К
$1/5\ Ta_2O_5 + Cl_2 = 2/5\ TaCl_5 + 1/2\ O_2$	I9,48	I7,23	I5,06	I2,75
$1/5\ Nb_2O_5 + Cl_2 = 2/5\ NbCl_5 + 1/2\ O_2$	I8,98	I7,I2	I5,59	I3,70
$1/3\ Nb_2O_5 + Cl_2 = 2/3\ NbOCl_3 + 1/2\ O_2$	I9,5	I5,27	II,68	7,II
$1/4\ TiO_2 + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4 + 1/2\ O_2$	I4,07	I2,33	I0,68	9,00
$1/2\ SiO_2 + Cl_2 = 1/2\ SiCl_4 + 1/2\ O_2$	23,68	22,27	20,25	I9,4I
$1/3\ Al_2O_3 + Cl_2 = 1/3\ Al_2Cl_6 + 1/2\ O_2$	23,36	2I,58	I9,20	I6,94
$1/3\ Fe_2O_3 + Cl_2 = 1/3\ Fe_2Cl_6 + 1/2\ O_2$	- 7,85	- I2,24	- I6,59	- 20,8I
$CaO + Cl_2 = CaCl_2 + 1/2\ O_2$	- 30,63	- 29,7I	- 28,78	- 27,94
$MgO + Cl_2 = MgCl_2 + 1/2\ O_2$	- I7,6	- I8,94	- 20,23	-
$Na_2O + Cl_2 = 2\ NaCl + 1/2\ O_2$	- 95,4I	- 95,27	- 95,I7	- 95,06

элементный материал /титаносодержащие шлаки, лопаритовый концентрат и т.д./ можно рассматривать как сумму соответствующих окислов, независимо взаимодействующих с хлорирующим агентом по реакции типа

$$1/x\, MeO_x + Cl_2 \rightarrow 1/x\, MeCl_x + 0{,}5 O_2$$

Величины изменения энергии Гиббса (в ккал/моль) при реакциях хлорирования основных окисленных компонентов редкометального сырья, полученные к.т.н. А.А.Мальцевым, приведены в табл.(I). Как видно, даже при I000 K для основных компонентов величины $\Delta G^{\circ}_{1000^{\circ}} > 0$, что свидетельствует о малом равновесном содержании соответствующего хлорида в газовой фазе.

Реакции хлорирования окислов металлов, имеющие положительное значение ΔG_T могут легко осуществляться в присутствии восстановителя - углерода. Влияние восстановителя в процессе хлорирования окисла в конечном итоге сводится к связыванию высвобождающегося кислорода. Эффективность акцептора кислорода характеризуется ΔG_T (ккал/моль) реакции взаимодействия его с кислородом, которые по данным [I], приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

ΔG_T реакций взаимодействия восстановителя с кислородом

Реакция	$500^{\circ}C$	$1000^{\circ}C$
$C + 0{,}5 O_2 = CO$	- 43,I	- 53,67
$0{,}5C + 0{,}5O_2 = 0{,}5CO_2$	- 47,27	- 47,34
$CO + 0{,}5 O_2 = CO_2$	- 5I,43	- 4I,00

Возможность эффективного хлорирования окисных редкометальных материалов в присутствии углерода по реакции

$$1/x\, MeO_x + 1/2\, C + Cl_2 \rightarrow 1/x\, MeCl_x + 1/2\, CO_2$$

подтверждается данными А.А. Мальцева, приведенными в табл. 2.3(ккал/моль).

Возможность промышленной реализации процесса хлорирования

Таблица 2.3

Термодинамическая оценка реакций хлорирования в присутствии восстановителя

Реакции	ΔG_T, ккал/моль $700^{\circ}K$	$800^{\circ}K$	$900^{\circ}K$	$1000^{\circ}K$
$1/5\, Ta_2O_5 + 1/2\, C + Cl_2 = 2/5\, TaCl_5 + 1/2\, CO_2$	-28,97	-3I,I6	-33,36	-35,56
$1/5\, Nb_2O_5 + 1/2\, C + Cl_2 = 2/5\, NbCl_5 + 1/2\, CO_2$	-28,42	-30,09	-3I,72	-33,24
$1/3\, Nb_2O_5 + 1/2\, C + Cl_2 = 2/5\, NbOCl_3 + 1/2\, CO_2$	-29,35	-34,II	-38,34	-42,53
$1/2\, TiO_2 + 1/2\, C + Cl_2 = 1/2\, TiCl_4 + 1/2\, CO_2$	-40,46	-43,35	-46,25	-49,I9
$1/2\, SiO_2 + 1/2\, C + Cl_2 = 1/2\, SiCl_4 + 1/2\, CO_2$	-25,80	-27,4I	-29,I5	-30,I9
$1/3\, Al_2O_3 + 1/2\, C + Cl_2 = 1/3\, Al_2Cl_6 + 1/2\, CO_2$	-22,60	-24,50	-26,83	-28,84
$1/3\, Fe_2O_3 + 1/2\, C + Cl_2 = 1/3\, Fe_2Cl_6 + 1/2\, CO_2$	-49,65	-6I,98	-54,20	-56,23
$CaO + 1/2\, C + Cl_2 = CaCl_2 + 1/2\, CO_2$	-77,72	-76,86	-76,00	-75,II
$MgO + 1/2\, C + Cl_2 = MgCl_2 + 1/2\, CO_2$	-48,2I	-46,92	-45,93	-
$Na_2O + 1/2\, C + Cl_2 = 2\, NaCl + 1/2\, CO_2$	-I3I,I3	-I30,47	-I29,83	-I29,57

определяется термодинамической вероятностью с учетом данных о кинетике процесса.

При хлорировании окислов газообразным хлором в присутствии углеродсодержащих восстановителей в газовой фазе кроме CO_2 образуются и другие соединения, в частности CO и $COCl_2$.

Равновесное содержание компонентов газовой фазы может быть рассчитано по константам равновесия реакций. Результаты расчетов по данным [I] приведены в табл.2.4, причем равновесные парциальные давления компонентов парогазовой смеси (ПГС) при хлорировании TiO_2 хлором в присутствии углеродсодержащего восстановителя получены при $P_{общ}$ =I атм.

Таблица 2.4

Парциальные давления компонентов ПГС (атм)

Температура, °C	P_{CO}	P_{CO_2}	P_{TiCl_4}	P_{COCl_2}	P_{Cl_2}
400	5,4 IO^{-3}	0,435	0,500	2,3 IO^{-8}	I,38 IO^{-7}
600	0,175	0,370	0,455	5,7 IO^{-7}	I,47 IO^{-5}
800	0,600	0,047	0,353	4,9 IO^{-7}	7,4 IO^{-5}
I000	0,662	0,0027	0,335	9,9 IO^{-6}	I,I2 IO^{-4}

Как видно из приведенных данных, хлорирование оксида титана возможно по следующим основным реакциям:

$$1/2\ TiO_2 + 1/2\ C + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4 + 1/2\ CO_2 \qquad (2.I)$$

$$1/2\ TiO_2 + C + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4 + CO \qquad (2.2)$$

При сравнительно низких температурах (700-750°C), которые отвечают процессу хлорирования в солевом расплаве, преобладает реакция (2.I), восстановитель используется наиболее полно, отношение $CO:CO_2$ в отходящих газах составляет I : 25-30. При более высоких температурах, реализующихся в ШХ непрерывного действия, преобладает реакция (2.2) и соотношение $CO:CO_2$ резко падает.

Содержание компонентов в расплаве и в парогазовых смесях /ПГС/ может значительно отличаться от рассчитанного равновесного содержания.

2.2.2 Механизм и кинетика процесса

Основные реакции хлорирования вне зависимости от того, протекают ли они в расплаве солей (2.I) или в шахтном хлораторе с брикетированной или гранулированной шихтой (2.2) идут в фазах твердое-газ с тепловым эффектом, величина которого зависит от термодинамических характеристик реагирующих компонентов. Определяющим фактором протекания реакции и теплообмена является величина активной поверхности контакта фаз для увеличения которой брикетированную или гранулированную шихту коксуют, а при хлорировании в расплаве солей величина активной поверхности практически равна геометрической поверхности частиц, поэтому в хлоратор шихта подается измельченной.

Каждый из методов хлорирования имеет особенности кинетики и механизма протекания реакций.

В случае хлорирования брикетированной шихты предложено несколько вариантов механизма реакций. По одним данным, вначале происходит реакция

$$TiO_2 + 2Cl_2 = TiCl_4 + O_2$$

а затем

$$O_2 + C = CO_2 .$$

По другим данным, хлорирование происходит по схеме

$$4TiO_2 + C = 2Ti_2O_3 + CO_2$$

$$6\ TiO_2 + C = 2Ti_3O_5 + CO_2$$

а затем низшие окислы взаимодействуют с хлором по реакции

$$2Ti_3O_5 + 2Cl_2 = TiCl_4 + 5TiO_2$$

Предполагают также, что хлорирование двуокиси титана осуществляется фосгеном, образующимся при взаимодействии хлора с окисью углерода в присутствии угля:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

$$TiO_2 + 2COCl_2 = TiCl_4 + 2CO_2$$

$$CO_2 + C = 2CO$$

Авторы ряда работ полагают, что на промежуточной стадии взаимодействия образуются радикалы, молекулы которых содержат кислород, и при этом в процессе непосредственного контакта между частицами двуокиси титана и угля происходит хлорирование.

К настоящему времени наиболее детально изучена кинетика хлорирования брикетированных титаносодержащих материалов с нефтекоксом [I]. Выявлено влияние температуры на механизм реакции в объеме брикетов, переход реакции из кинетической области в диффузионную, закономерности перемещения фронта реакции хлорирования вглубь брикета. Показано существенное влияние образующегося в результате реакции инертного слоя, препятствующего проникновению хлора к поверхности брикета и снижающего скорость хлорирования. Из данных по кинетике хлорирования единичных брикетов рассчитана высота зоны реакции в шахтном хлораторе и выведено уравнение для ее определения:

$$H = 0{,}37 \cdot v \cdot \tau, \text{ см} \qquad (2,3)$$

где v – скорость движения исходных брикетов, см/с;

τ – продолжительность полного хлорирования единичного брикета, определяемая лабораторными исследованиями, с;

Если при хлорировании титаносодержащей шихты из шахтного слоя (к поверхности хлорируемого брикета и в межбрикетное пространство) полностью удаляется непрохлорированный остаток, то высоту зоны реакции можно рассчитывать по формуле:

$$H = 1{,}2 \cdot v \cdot \tau \qquad (2.4)$$

При хлорировании в расплаве перемешивание твердых частиц и пузырьков газа в жидкой фазе близко к идеальному. Хлорирование в жидкой фазе резко улучшает массо- и теплообмен в реакторе, обеспечивает равномерность движения парогазового потока, исключает возможность спекания хлорируемых частиц и тем самым способствует интенсификации процесса.

Расплавленные соли щелочных и щелочноземельных металлов играют весьма важную роль в процессе – они служат носителем твердой шихты и обеспечивают газораспределение хлора. При 850°С растворимость Cl_2, CO и CO_2 в расплаве мала и составляет величины 7-4 10^{-4} мол/л [I]. Поэтому возможно, что хлор реагирует с компонентами шихты непосредственно из газовой фазы, т.е. из пузырьков газа.

Важной характеристикой пригодности расплава как среды для хлорирования является "растворимость" в нем твердых участников реакции: интенсивность реакций хлорирования симбатна "растворимости" хлорируемого минерала или окисла. Взаимодействие расплава с окислом протекает по-разному: он может быть нейтральным растворителем, а может химически взаимодействовать с растворенным веществом. Однако во всех случаях наличие хлоридов способствует ослаблению связей Me-O, что, в конечном счете, облегчает хлорирование окисла или минерала.

Хлорирование в расплаве в присутствии твердого восстановителя лимитируется, видимо, процессами [I]:

$$2TiO_{2\,(р\text{-}р)} + CO_{(р\text{-}р)} = Ti_2O_{3\,(р\text{-}р)} + CO_{2\,(р\text{-}р)}$$

$$CO_{2\,(р\text{-}р)} + C_{(т)} = 2CO_{(р\text{-}р)}$$

В отличие от хлорирования брикетированного материала вторая протекает в расплаве значительно медленнее и потому необходимо введение избыточного, против стехиометрии, количества углерода. Стадией собственного хлорирования процесс не лимитируется, что может быть объяснено растворимостью хлора, более высокой, чем растворимость окислов углерода.

2.3 Принципиальные аппаратурно-технологические схемы хлорирования и конденсации редкоэлементного сырья

2.3.1 Шахтные электрические печи

В промышленной практике СССР, Японии и США в течение длительного времени /1954-1977 г.г./ для производства четыреххлористого титана применяли шахтные электрические печи /ШЭП/ периодического действия (рис.2.1).

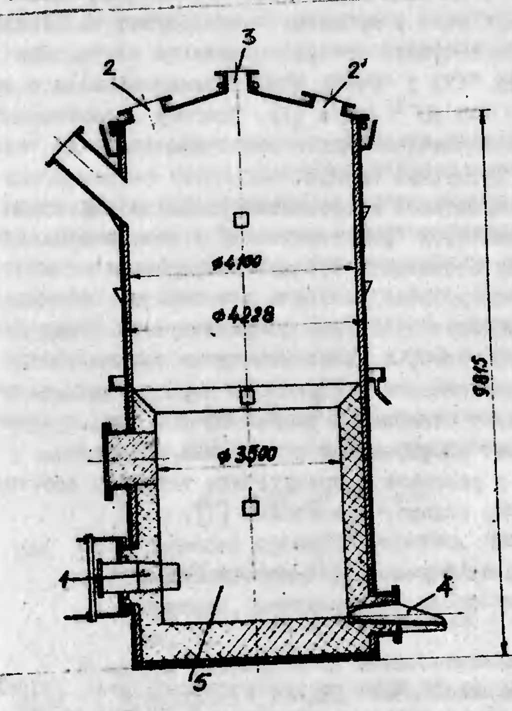


Рис. 2.1 Шахтная электрическая печь периодического действия

1 - электрод; 2 - выход ПГС; 3 - устройство и загрузки брикетов; 4 - устройство периодической выгрузки расплава; 5 - графитовая насадка

ШЭП представляет собой шахту цилиндрической конфигурации, стальной кожух которой футерован специальным низкосортным

шамотным кирпичом. По характеру работы печь по высоте делится на две зоны: верхняя зона - реакционное пространство, куда загружается брикетированная шихта, и нижняя зона - графитовая насадка, которая служит для разогрева хлора /хлор-воздушной смеси/ и накопления расплавленных хлоридов. Зона насадки снабжена фурменным поясом и одним-двумя рядами электродов. Свод печи оборудуется горловиной для установки питателя, отверстиями для отвода ПГС взрывными и технологическими люками. Устройство для подвода хлора должно обеспечивать равномерное распределение его по сечению ШЭП, а загрузочный узел-бесперебойную подачу брикетов в реактор и надежную герметизацию. По данным [3], одна из конструкций ШЭП характеризовалась следующими показателями: производительность 26,4 т/сутки по концентрату при площади сечения 10 м^2 и уровне шихты 4 м. Общая высота печи - 10 м, диаметр - 4,6 м. Температуры: в зоне реакции 850^0, ПГС - 500-600^0, расплава - 800-850^0.

Исследования физико-химических параметров хлорирования брикетов в ШЭП показали, что процесс лимитируется не химической кинетикой, а массопереносом реагентов, чрезвычайно затрудненным несовершенством конструктивного оформления процесса [4,5]. Главные недостатки конструкции ШЭП: большая насадочная зона, которая не позволяет организовать непрерывную выгрузку непрохлорированного остатка; заполнение печи непрохлорированными остатками делает процесс неуправляемым, газораспределение нестабильным, уменьшает полезный объем аппарата, что в конечном итоге приводит к частым остановкам ШЭП для чистки; в процессе создаются условия для неконтролируемых проскоков хлора и потерь титана из-за механического экранирования брикетов непрохлорированным остатком.

Эти недостатки определили необходимость поиска более совершенных инженерных решений для аппаратурного оформления технологии хлорирования брикетированных и гранулированных титансодержащих материалов. В настоящее время ШЭП заменены более эффективным шахтным хлоратором непрерывного действия [1,3,6].

2.3.2 Шахтные хлораторы непрерывного действия /ШХ/

В настоящем разделе рассматриваются только переделы хлорирования сырья и конденсации ПГС. Вопросы очистки и выделения ценных компонентов, комплексности использования сырья, утилизации отходов и охраны окружающей среды, т.е. полные технологические схемы и их аппаратурное оформление не являются предметом настоящего пособия. Указанные вопросы рассмотрены в ряде монографий [1,3,5-7].

В отделение хлорирования поступают брикеты (табл.2.5); хлорирование ведут газообразным хлором, содержащим 81,1% Cl_2, 4,86% O_2 и 14,04% N_2.

Таблица 2.5

Состав исходных брикетов

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Ti	38,7	Ca	0,14
C	27,3	V	0,1
Fe	2,6	Nb	0,067
Al	1,87	Ta	0,0045

Процесс производства четыреххлористого титана в ШХ состоит из следующих основных переделов: хлорирование, конденсация, очистка технического четыреххлористого титана от железа, алюминия, ванадия, растворенного хлора и т.д. С целью повышения комплексности использования сырья сюда же относятся переделы получения треххлористого титана и получения ванадийсодержащих кеков, перерабатываемых в дальнейшем с целью получения окиси ванадия.

Процесс хлорирования протекает с выделением тепла, которое расходуется на нагрев образующихся продуктов реакции.

Почти все продукты реакций при температуре процесса /800-1000°С/ находятся в газообразном состоянии; при выходе из хлоратора они уносят с собой тепло, выделяющееся в процессе. Таким образом, задача отвода тепла сводится в этом случае к задаче отвода продуктов реакций.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема представлена на рис. 2.2.

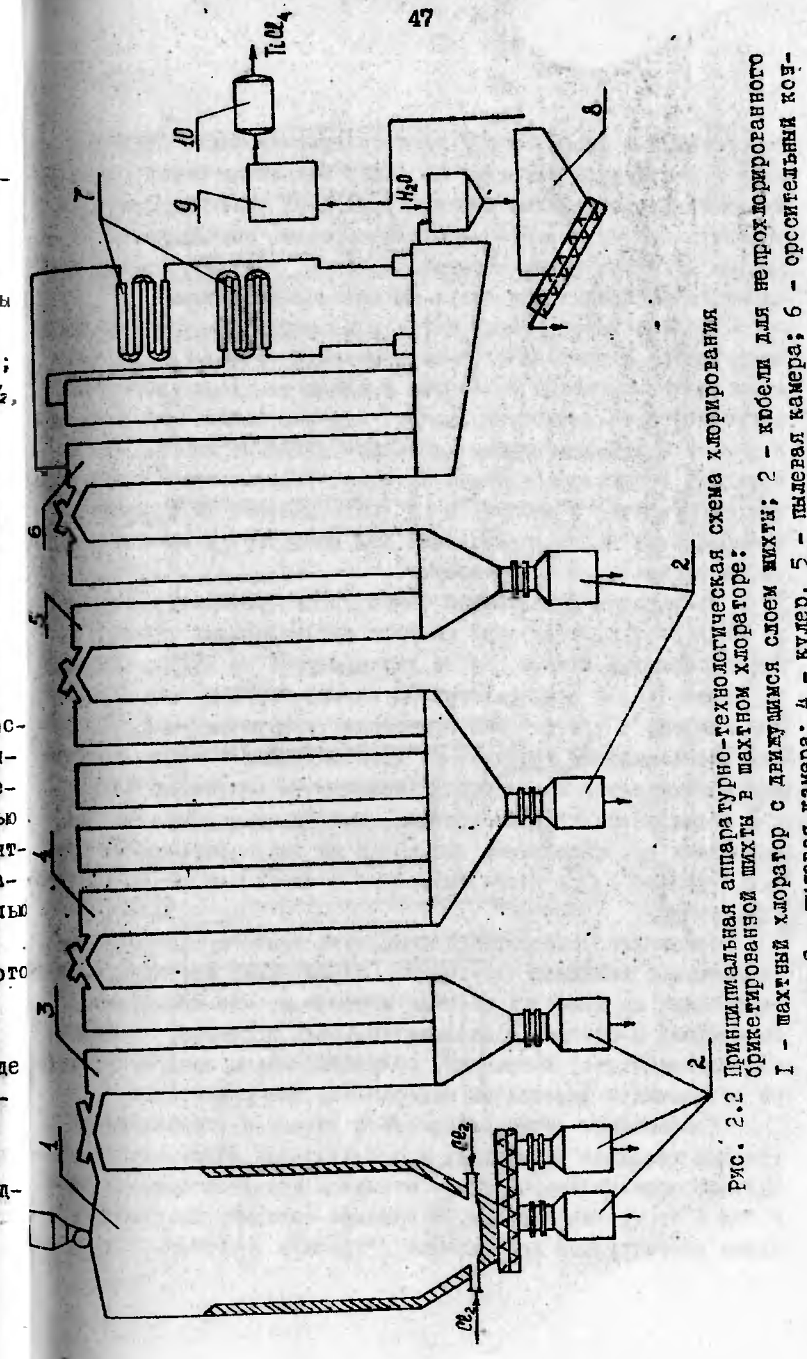


Рис. 2.2 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема хлорирования брикетированной шихты в шахтном хлораторе:

1 - шахтный хлоратор с движущимся слоем шихты; 2 - кюбели для непрохлорированного остатка; 3 - пылевая камера; 4 - кулер; 5 - пылевая камера; 6 - оросительный конденсатор; 7 - трубчатый холодильник; 8 - сгуститель; 9 - отстойник; 10 - емкость технического тетрахлорида

Загруженная в хлоратор /I/ титансодержащая шихта движется вниз и постепенно нагревается током выходящих газов. Физико-химические превращения (состав продуктов взаимодействия) и скорость протекания процесса хлорирования определяются характером движения шихты и газов, который, в свою очередь, зависит от распределения шихты по сечению хлоратора.

Процесс хлорирования шихты в хлораторе распространяется снизу вверх и продолжается до полного сгорания хлорируемых компонентов брикета. Некоторые примеси не хлорируются или хлорируются не полностью /кварц, корунд, избыточный углерод/ и вместе с высококипящими хлоридами кальция, магния и т.д. образуют непрохлорированный остаток. Непрохлорированный остаток выгружается в кюбели 2 и после рассева на фракции возвращается на дохлорирование или поступает в начало процесса на рудно-термическую плавку.

Полученная парогазовая смесь /ПГС/ проходит через систему конденсации, состоящую из ряда теплообменных аппаратов: первой пылевой камеры 3 с температурой на выходе 350-450°С, кулера 4 с температурой на выходе 200°С и второй пылевой камеры 5, в которых происходит охлаждение ПГС, отделение высококипящих хлоридов от низкокипящих, а также осаждение частиц шлака и углерода, уносимых из хлоратора ПГС.

Осажденные хлориды кальция, магния, марганца, ниобия, тантала и др. непрерывно выводятся из теплообменных аппаратов в кюбели 1 и затем поступают в отвал или на дальнейшую переработку.

Основными недостатками описанной выше "сухой" системы конденсации являются: во-первых, образование плотного слоя гарнисажа на холодных стенках аппаратов, что препятствует теплосъему и снижает производительность процесса; во-вторых, многостадийность; в-третьих, получение массы продуктов, трудно поддающихся дальнейшей переработке или утилизации.

Конденсация четыреххлористого титана и доулавливание твердых хлоридов происходит в оросительном конденсаторе 6. Пульпа, образовавшаяся в оросительном конденсаторе, стекает в бак с погружным насосом, с помощью которого пропускается через многотрубный холодильник /"труба в трубе"/ 7 и воз-

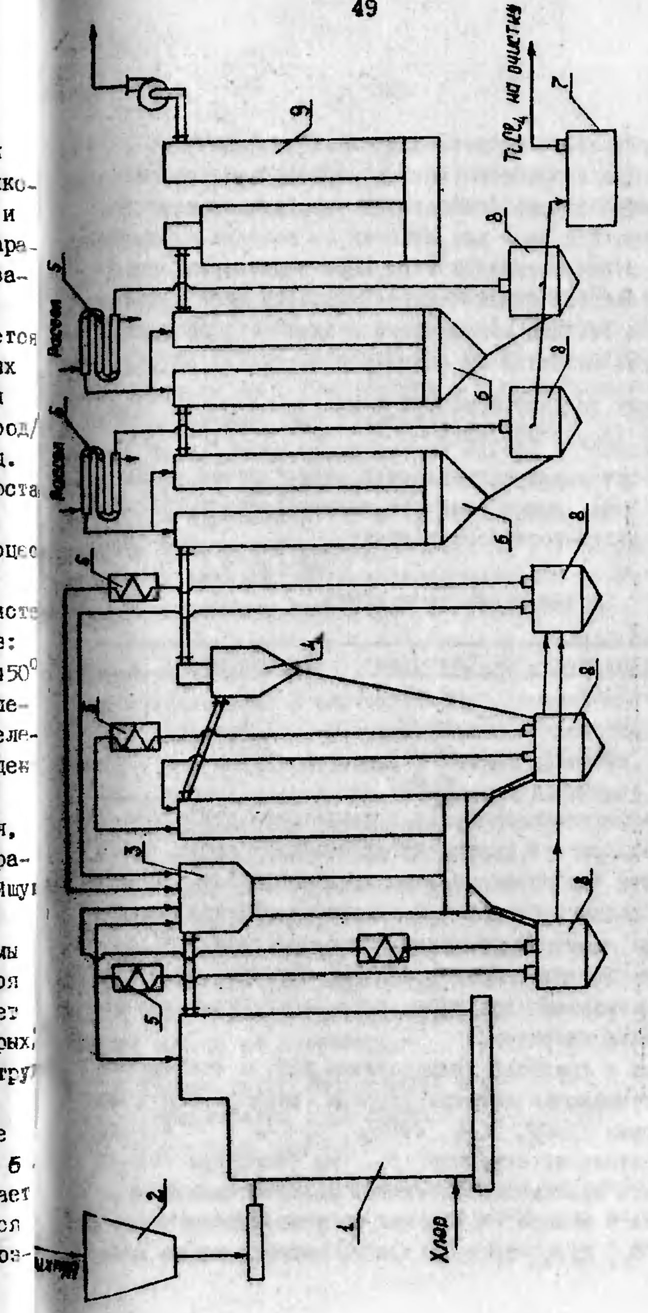


Рис. 2.3 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема хлорирования небрикетированной шихты в хлораторе с расплавом солей

I – хлоратор; 2 – бункер; 3 – оросительный скруббер; 4 – каплеотделитель; 5 – холодильник; 6 – оросительный конденсатор; 7 – санитарный скруббер; 8 – бак с погружным насосом

вращается в оросительные конденсаторы для орошения ПГС.

Избыток четыреххлористого титана из бака оросительного конденсатора проходит через емкость, в которую подается водный раствор поваренной соли для очистки от хлорида алюминия, и затем отекает в сгуститель 8 . Верхний осветленный слой сгустителя представляет собой четыреххлористый титан, который после дополнительного отстаивания в баке 9 , поступает в танк 10 откуда подается на очистку.

2.3.3 Хлорирование титаносодержащего сырья в расплаве хлористых солей

В качестве титансодержащего сырья используется титановый шлак (табл. 2.6), полученный при восстановительной плавке ильменита в рудно-термических печах.

Таблица 2.6

Состав титанового шлака

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
TiO_2	85	CaO	2-3
FeO	4	MgO	2-4
Al_2O_3	3-4,8	MnO	0,9
SiO_2	3	V_2O_5	0,26

Принципиальная схема процесса хлорирования приведена на рис. 2.5. Титансодержащую шихту, представляющую собой смесь тонкоизмельченного титанового шлака, восстановителя, поваренной соли, из расходного бункера 2 шнековые питатели подают в хлоратор I , который представляет собой закрытую прямоугольную шахту. Внутри хлоратор выложен шамотным кирпичом. Шихта подается на зеркало расплава; хлор через фурмы поступает в нижнюю часть хлоратора.

Образующаяся в процессе хлорирования ПГС, с температурой 530-540°С, содержащая летучие хлориды, оксохлориды и неконденсируемые газы / CO, CO_2, $COCl_2$, C_xCl_4 и т.д./ поступает в оросительный скруббер 3 , где благодаря контакту газ-жидкость происходит частичная конденсация $TiCl_4$, хлоридов алюминия и железа (III), а так же улавливание твердых частиц / TiO_2, SiO_2, коко, и т.д./, вынесенных из хло-

ратора газовым потоком. При этом образуется пульпа с содержанием твердого 150-200 г/л, а температура ПГС падает до 78°С. Полученная пульпа из баков 8 вновь возвращается в начало процесса.

Охлажденная до ~80°С и очищенная от примесей ПГС подается через каплеотделитель в два последовательно расположенных оросительных конденсатора 6 , где конденсирующийся тетрахлорид титана собирается в баках, оборудованных погружными насосами 8 . Температура в первом конденсаторе 20°С и 5°С во втором. Для поддержания указанного температурного режима часть $TiCl_4$ поступает из баков 5 через холодильники типа "труба в трубе", охлаждаемые в первом случае водой, а во втором - рассолом $CaCl_2$, на орошение ПГС. Избыток тетрахлорида титана собирают в емкость 7 , откуда он подается на дальнейшую очистку, несконденсировавшаяся часть ПГС после очистки в санитарном скруббере 9 удаляется.

Описанная выше "мокрая" система конденсации имеет некоторые преимущества перед "сухой" или комбинированными системами конденсации. В случае "мокрой" системы конденсации:

1) образующаяся в оросительном конденсаторе пульпа может быть возвращена в начало процесса, что в целом повышает сквозное извлечение основного металла;
2) реализуется устойчивая работа в широком диапазоне производительности хлоратора;
3) создаются улучшенные условия массо- и теплообмена;
4) создаются улучшенные условия труда.

Применение "мокрой" системы конденсации при работе с ХК непрерывного действия затруднено из-за высокой 800 - 900°С против 540°С при хлорировании в расплаве температуры ПГС на выходе из хлоратора.

2.3.4 Хлорирование лопаритовых концентратов в расплаве хлористых солей

Принципиальные основы технологии переработки лопаритовых концентратов методом хлорирования были разработаны в 1935 - 40 гг. Г.Г.Уразовым, И.С.Морозовым, а также Т.А.Гвоз-

девой [8,9]. Однако, промышленная реализация метода осуществлена лишь в последнее десятилетие. Столь длительное освоение связано с большой сложностью и комплексностью перерабатываемого сырья (табл. 2.7), значительными трудностями в аппаратурном оформлении процесса. Действительно, в случае организации непрерывного процесса, т.е. использования метода хлорирования в расплаве хлористых солей, конструкция основного аппарата – хлоратора – должна обеспечивать возможность выделения из расплава суммы хлоридов РЗЭ (они при температурах процесса обладают низким давлением пара и нелетучи), а из ПГС селктивное выделение хлорпроизводных ниобия, тантала и тетрахлорида титана. Это принципиально отличает конструкцию солевого хлоратора для хлорирования титановых шлаков от хлоратора для хлорирования лопаритовых концентратов.

Более сложным в этом случае является и процесс конденсации ПГС. Эффективность всей системы конденсации ПГС во многом определяется необходимостью предварительного количественного выделения из нее хлоридов железа /Ш/ и алюминия, так как их температура кипения /сублимации для $AlCl_3$ / достаточно близки к температурам кипения $MCl_5 (M=Nb,Ta)$ и $NbOCl_3$.

Сопоставление конструктивных особенностей различных хлораторов будет выполнено позже (п.2.4), а ниже расоматривается принципиальная технологическая схема хлорирования лопаритовых концентратов в расплаве хлористых солей (рис.2.4).

Процесс переработки лопаритовых концентратов состоит из следующих основных переделов: хлорирования в расплаве хлористых солей, очистки ПГС от хлоридов алюминия и железа (Ш), конденсации тетрахлорида титана, операций очистки и разделения хлоридов и их дальнейшей переработки с целью получения окислов, металлов и т.д.

Измельченные и высушенные при I00-I20°C концентрат и восстановитель смешиваются в соотношении 6:I – 4-I и подаются в хлоратор /I/ на зеркало расплава.

Хлорирование осуществляется при температуре ~900-II00°C при содержании в расплаве TiO_2 0,I-0,I5%, углерода 0,5-5,0% и уровне расплава 3,3-4,0 м.

В процессе хлорирования хлорпроизводные Nb, Ta, Ti, Al,

Таблица 2.7

Состав лопаритового концентрата

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
TiO_2	35-40	CaO	5-8
Nb_2O_5	7,5-9,0	Na_2O	7-9
Ta_2O_5	0,4-0,62	K_2O	0,2
ΣR_2O_3*	28-32,5	Fe_2O_3	0,8-2,0
ThO_2	0,4-0,57	Al_2O_3	0,7-I,5
SiO_2	I-4	SrO	I,2-2,0
*R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu		P_2O_5	0,I-0,3

Fe, Si переходят в парогазовую смесь, где также присутствуют CO_2, CO, $COCl_2$, а хлориды РЗЭ, Ca, Na, K и др. остаются в плаве хлоридов РЗЭ.

Расплав хлоридов РЗЭ фильтруется через фильтрующую перегородку, представляющую собой двойную стенку из шамотового кирпича с коксовой засыпкой. Очищенный от кокса, лопарита и других твердых примесей расплав поступает в миксер-копильник (3).

Расплав из копильника периодически сливается через верхнюю летку. В случае выхода фильтрующей стенки из строя, а также накопления больших количеств твердых примесей /в основном SiO_2/ расплав сливают через вторую летку в боковой стенке хлоратора.

Температура расплава в копильнике поддерживается в пределах 650-850°C с помощью электрообогрева.

Парогазовая смесь выводится из хлоратора через цилиндрическую камеру предварительного охлаждения 2, поверхностью 12,5 м². Поверхность камеры охлаждается за счет орошения водой. Изнутри камера футерована кирпичом.

Солевой оросительный фильтр СОФ (4) предназначен для очистки парогазовой смеси от хлоридов Al, Fe, Th, РЗЭ, твердых окислов Ti и Si и пыли концентрата и кокса, уносимой из хлоратора. Парогазовая смесь очищается при прохождании через слой насадки из графитовых колец, орошаемой расплавом (Na,K)Cl или отработанным электролитом магниевого произ-

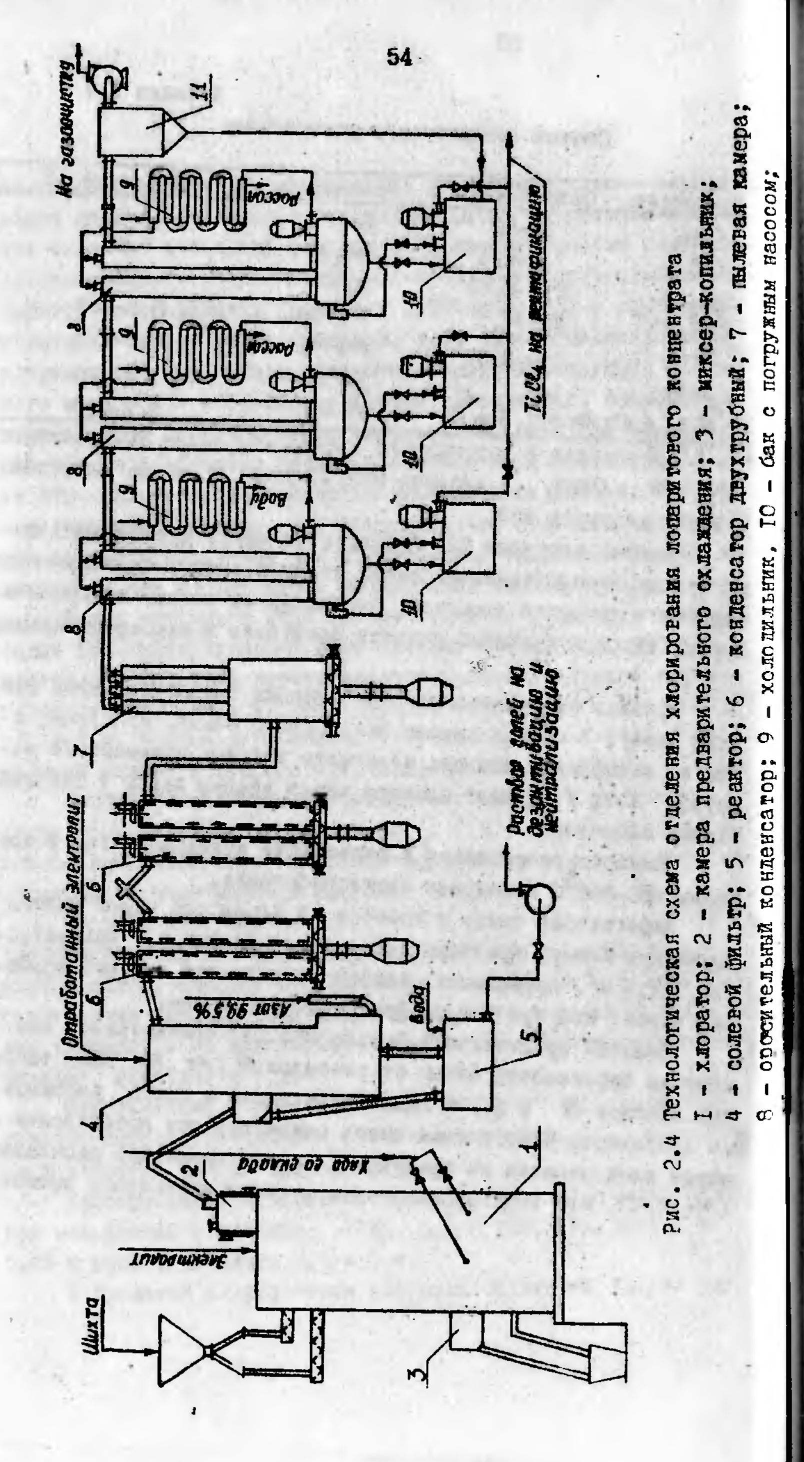


Рис. 2.4 Технологическая схема отделения хлорирования лопаритового концентрата
I - хлоратор; 2 - камера предварительного охлаждения; 3 - миксер-копильник; 4 - солевой фильтр; 5 - реактор; 6 - конденсатор двухтрубный; 7 - пылевая камера; 8 - оросительный конденсатор; 9 - холодильник, IO - бак с погружным насосом;

водотва. Протекают следующие реакции:

$$KCl + AlCl_3 = KAlCl_4$$

$$KCl + FeCl_3 = KFeCl_4 ,$$

$$2KCl + ThCl_4 = K_2ThCl_6 ,$$

$$NaCl + AlCl_3 = NaAlCl_4$$ и т.д.

При поддерживаемой температуре 480-540^{0}С комплексные соли Fe, Al, Th отекают в находящуюся под насадкой солевую ванну 5, а очищенная парогазовая смесь направляется на фракционную конденсацию. Физико-химические основы процесса "солевой" очистки ПГС подробно описаны в [I]и здесь рассматриваться не будут.

Солевой оросительный фильтр представляет собой прямоугольную шахту, заключенную в металлический кожух, и футерованную шамотным кирпичом. Нижняя часть шахты заполнена расплавом хлоридов на высоту 2,65-2,95 м, а верхняя - сечением 2575 920 мм заполняется насадкой высотой 0,8-0,9 м. Подача расплава осуществляется по трем эрлифтным каналам. Для дохлорирования пятиокисей ниобия и тантала подается 100% хлор в количестве 10% от объема, подаваемого для орошения газа. На насадку загружается кусковой KCl или отработанный электролит магниевого производства. Комплексные соли, образующиеся при очистке, расплавляются и отекают вниз по всему оечению насадки. Куски KCl загружаются периодически / Ф 30-60 мм/. В ванне СОФ имеется две летки: верхняя - для периодического слива расплава, нижняя - для полного слива расплава и проверки состояния подины. Расплав сливается в гуммированный реактор. Раствор хлоридов перекачивается на нейтрализацию.

Очищенная парогазовая смесь из СОФ направляется в систему конденсации.

Аппараты конденсационной системы предназначены для охлаждения парогазовой смеси и фракционной конденсации хлоридов. Первыми по ходу газов установлены два двухтрубных кон-

денсатора 6 , в которых оседает основная часть хлоридов Nb и Ta . Двухтрубный конденсатор состоит из двух вертикальных камер, соединенных в нижней части общим разгрузителем. Разгрузитель - емкость, внутри которой вращается вал с лопастями, транспортирующими сконденсировавшиеся хлориды к разгрузочному отверстию. Чтобы исключить конденсацию $TiCl_4$ на стенках, разгрузитель имеет обогреваемую рубашку.

После конденсаторов 6 парогазовая смесь выводится в пылевую камеру 7 . Пылевая камера предназначена для доулавливания твердых хлоридов Nb и Ta . Просасывание через пылевую камеру осуществляется за счет разрежения, создаваемого в системе конденсации. Пылевая камера работает в интервале температур 90-I40°С.

Для исключения конденсации $TiCl_4$ разгрузитель пылевой камеры обогревается теплоносителем, циркулирующим в рубашке разгрузителя. В пылевой камере происходит также частичная конденсация хлоридов за счет охлаждения парогазовой смеси.

Температура в пылевой камере должна быть выше, чем температура конденсации $TiCl_4$, которая в зависимости от разбавления колеблется от I00-I20°С. В случае увеличения содержания $TiCl_4$ в хлоридах, выгруженных из пылевой камеры, может быть применен внешний обогрев.

Парогазовая смесь из пылевой камеры направляется в систему конденсаций жидких хлоридов.

Оросительный конденсатор 8 служит для охлаждения парогазовой смеси и конденсации тетрахлорида титана. Парогазовая смесь проходит последовательно через три конденсатора. Аппарат представляет собой две стальные колонны d=630 мм и высотой 5,8 м, соединенные внизу баком, емкостью 5,7 м^3, в котором установлен погружной насос. Пульпа $TiCl_4$ из бака подается в холодильник "труба в трубе". Первый по ходу газа конденсатор не теплоизолируется и орошается пульпой $TiCl_4$, охлажденной в водоохлаждаемом холодильнике типа "труба в трубе" 9. Второй конденсатор теплоизолирован и орошается пульпой $TiCl_4$, прошедшей холодильник типа "труба в трубе". Охлаждение идет до температуры, равной +5° - -I0°С. Пульпа сливается в сборные баки I0.

Холодильник типа "труба в трубе" служит для охлаждения пульпы $TiCl_4$, поступающей на орошение парогазовой смеси в оросительные конденсаторы.

Орошение холодильника осуществляется 20-процентным раствором $CaCl_2$, охлаждаемым на фреоновой холодильной установке до температуры -I2 - -I8°С.

Ловушка II предназначена для улавливания брызг $TiCl_4$ из парогазовой смеси и представляет собой емкость с вертикальной перегородкой. Парогазовая смесь поступает сверху. Скапливающийся в конусе ловушки $TiCl_4$ по трубе стекает в сборные баки.

Сопоставление вариантов организации процесса хлорирования редкоэлементного сырья в ШХ непрерывного действия и в расплаве хлоридных солей позволяет выявить преимущества последнего:

- способ исключает операции брикетирования и коксования шихты;
- применение расплава, в качестве среды для хлорирования, обеспечивает хороший массо- и теплообмен, что создает стабильность в проведении процесса;
- в этом случае проще решаются вопросы подвода и отвода тепла от расплава;
- высокая удельная производительность процесса позволяет при сравнительно небольших габаритах основного аппарата, создавать хлораторы большой единичной мощности;
- в этом случае удается более полно использовать восстановитель; соотношение $CO:CO_2$ в ШХ I:3 - I:5; в случае хлорирования в расплаве это соотношение достигает I:30 (для Ti шлаков) и I:I9 (для лопаритовых концентратов).
- благодаря образованию прочных комплексов типа $MM'Cl_4$ (M=Na,K; M'= Al, Fe и др.) часть хлоридов Al и Fe остается в расплаве и не удаляется с ПГС;
- процесс хлорирования в расплаве легче поддается автоматизации.

Основным недостатком метода является большое количество

отработанного (в случае хлорирования шлаков) расплава хлоридов металлов I-II группы, вопрос утилизации которого полностью не решен.

Кроме того, к недостаткам хлорирования в расплаве следует отнести:

Необходимость систематического обновления расплава из-за наличия в нем нехлорирующихся примесей и хлоридов, замедляющих процесс хлорирования; с этим расплавом выводится и часть взвешенной в нем шихты, что ведет к потерям хлорируемого объекта.

Унос шихты; для очистки от них ПГС необходимо усложнить конструкцию хлоратора;

Из-за отсутствия предварительной термической обработки нефтекокса выделяется много хлористого водорода, приводящего к повышенной коррозии аппаратуры и большому расходу хлора.

2.4 Аппараты для хлорирования

2.4.I Требования, предъявляемые к аппаратам для хлорирования

Максимальное извлечение основного компонента в ПГС при минимальном расходе хлорирующего агента /IOO-процентный хлор хлоровоздушная смесь/;

Высокая удельная производительность - выход ПГС с единицы поверхности в единицу времени, высокие скорости хлорирования;

Наиболее полное использование углеродсодержащего восстановителя;

Возможность подвода или отвода тепла экзотермических реакций для создания оптимального температурного режима процесса;

Минимальные потери ценных компонентов за счет уноса непрохлорированного материала с ПГС, вывода из аппарата с расплавом, непрохлорированным остатком;

Устойчивость в период длительной эксплуатации, возможность автоматизации процесса, простота обслуживания.

Осуществление сформулированных выше требований возможно лишь в том случае, если в аппарате удается создать:

I) Оптимальную высоту реакционной зоны - высоту слоя брикетов /в случае ШХ/ и высоту столба расплава /в случае солевого хлоратора/;

2) равномерное распределение температур в поперечном сечении аппарата и необходимый температурный профиль в продольном сечении;

3) равномерное распределение хлоруемого материала по сечению аппарата.

И, наконец, выбор конструктивного решения определяется физическим состоянием хлорируемого материала: при хлорировании агрегированной шихты используют различные варианты шахтных хлораторов, в расплаве хлорируют сыпучие материалы.

2.4.2 Шахтный хлоратор непрерывного действия /ШХ/

Хлоратор шахтного типа и его улучшенная конструкция изображены на рис. 2.5.

Измельченный титановый шлак и кокс, смешанные в определенном соотношении, брикетируются на связке, а затем коксуются в печи при температуре 800^{0}C для удаления связки и дания брикетам пористости и механической прочности, после этого горячие брикеты загружаются в ШХ через загрузочное устройство 4 . Хлор вдувается в слой брикетов через боковые фурмы, расположенные на равном расстоянии по периметру хлоратора. Хлор или хлоровоздушная смесь попадает в зону огарка, который представляет собой смесь непрохлорированного остатка брикетов, нелетучих хлоридов, углерода и т.д. и содержит (в %)
Ti - I5,2; C - 53,6; Cl - 8,I7; Fe - 0,7; Al - 2,2; Ca - 0,2 в форме преимущественно окислов и хлоридов. На выходе из реакционной зоны огарок имеет температуру 700-900^{0}C и является подогревателем и распределителем хлора по сечению хлоратора. Нагретый до 600-700^{0}C хлор вступает в реакции хлорирования, сопровождающиеся большим тепловым эффектом.

Рис. 2.6 иллюстрирует зависимость начальной скорости хлорирования брикетов, полученных в печах непрерывного коксования /ПНК/ и ямных печах /ЯПК/ от температуры. Как видно, в начальной стадии скорость процесса хлорирования лимитируется

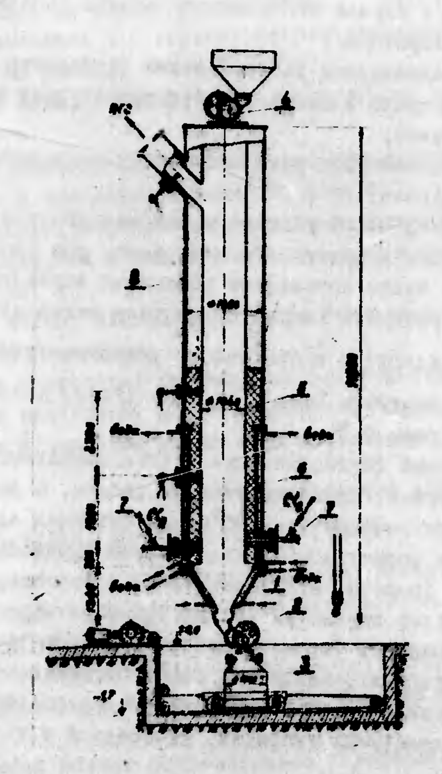


Рис. 2.5 Опытно-промышленный шахтный хлоратор непрерывного д. Лотвия (модернизация высокотемпературного хлоратора):

1 - водоохлаждаемый конус; 2 - герметичное разгрузочное устройство; 3 - приемная емкость для огарка 4 - загрузочное устройство; 5 - огнеупорная футеровка; 6 - кессонированная реакционая зона; 7 - хлорные фурмы (3 шт.); 8 - корпус хлоратора

массопереносом хлора из потока к поверхности брикета.

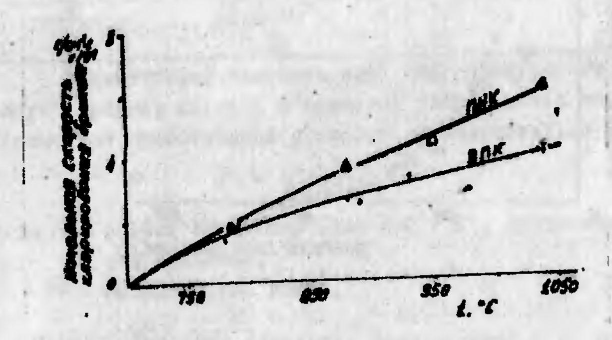


Рис. 2.6 Влияние температуры на начальную скорость хлорирования брикетов, прококсованных в различных условиях (ПНК и ЯПК). Скорость потока хлора ω =2 см/с при 100% Cl_2.

Над зоной огарка расположена активная зона реакции, в которой концентрация хлора по мере прохождения процессов хлорирования уменьшается до $\leq$ 0,01 объем.%.

Выбор оптимальной высоты реакционной зоны по сути дела и определяет важнейшие технологические особенности конструкции. На рис. 2.7 представлены результаты изучения зависимости степени хлорирования брикетов от высоты слоя брикетов, полученных Л.П.Хлопковым на лабораторном хлораторе.

Нижние брикеты хлорируются практически нацело, полностью теряя механическую прочность и разрушаясь по мере увеличения уровня брикетов, степень хлорирования уменьшается (зона А).

Находящиеся в верхней трети слоя брикеты не хлорируются (зона Б), а сорбируют при температурах опыта из парогазового потока хлоридов железа (до 0,5%), алюминия (~1%), магния (~0,5%).

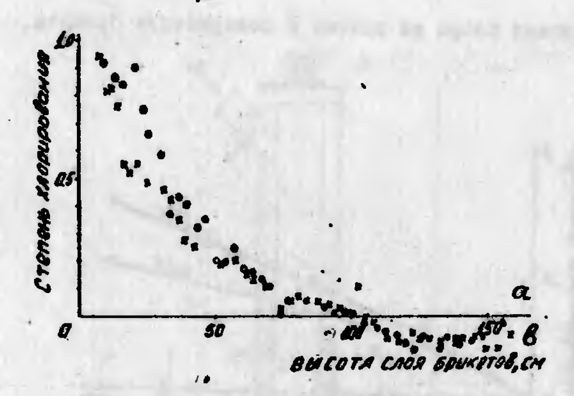


Рис. 2.7 Хлорирование заводских шлаковых брикетов при температуре 950°С, τ =3,5 ч, скорость подачи хлора ω = I кг/ч

0 - брикеты с коксом КНКЭ; Х - брикеты с коксом КЗ-0

а - зона уменьшения массы брикетов;

в - зона увеличения массы брикетов

Рассчитанная на основе экспериментов и проверенная в промышленном масштабе оптимальная высота реакционной зоны при непрерывном удалении огарка составляет I,0-I,2 м.

Для брикетов, сохраняющих свой размер, высота реакционной зоны Z может быть рассчитана по формуле

$$Z = \frac{3{,}3\sqrt{3}}{\pi} \cdot \frac{\Pi}{\gamma_0 \varepsilon_0} \cdot \left(\frac{R_0}{K}\right)^{1/K \cdot m} \qquad (2.5)$$

П - производительность хлораторе по концентрату, ($м^2$ сутки)

γ_0 - плотность исходного брикета,

ε_0 - содержание в нем концентрата,

R_0 - начальный радиус брикета, см

K и m - макрокинетические постоянные уравнения $x = K \cdot \tau^m$,

где x - глубина хлорирования, см

τ - продолжительность хлорирования, с

Параметры этого уравнения при 850°С приведены ниже:

Концентрат	Титановый шлак 43%	Титановый шлак 22%	Лопарит
K	$12{,}3\ 10^{-2}$	$6{,}4\ 10^{-}$	$2{,}46\ 10^{-}$
m	0,58	0,52	0,67

Рассматривая насыпной слой как совокупность одинаковых шаров, размер которых в процессе хлорирования не меняется, можно для приближенных расчетов воспользоваться уравнением:

$$Z \approx 1{,}1 \Omega \cdot h$$

где h - высота насыпного слоя $= R_0\sqrt{3}$, приходящаяся на один ряд брикетов,

Ω - безразмерное время,

$$\Omega = \frac{\omega \cdot \tau_0}{\omega_0}$$

где τ_0 - время полного хлорирования брикета,

ω - массовая скорость хлора,

ω_0 - количество хлора, необходимое для хлорирования одного ряда слоя.

Если v - скорость движения исходных брикетов в хлораторе, то:

$$Z \approx 1{,}1 \cdot v \cdot \tau_0$$

В принятой модели не учитывается неравномерная проницаемость слоя по поперечному сечению, диффузионные и конвекционные торможения и т.д., однако соответствие расчетных и экспериментальных данных указывает на целесообразность принятых допущений.

Для ШХ непрерывного действия, ввиду частичного разрушения брикетов, лучшие результаты дает уравнение (2.4).

Над зоной реакции необходим слой брикетов I-I,5 м для окончательного усвоения проскочившего хлора, частичного снижения температуры ПГС и некоторой очистки ее от уносимых газовым потоком пылевидных частиц, разрушаемых в процессе хлорирования брикетов, содержащих в том числе и ценные компоненты.

В реальных условиях эксплуатации ШХ наблюдается изменение скорости и направления потока хлора в объеме хлоратора; при этом высота реакционной зоны может существенно измениться, преимущественно в сторону увеличения.

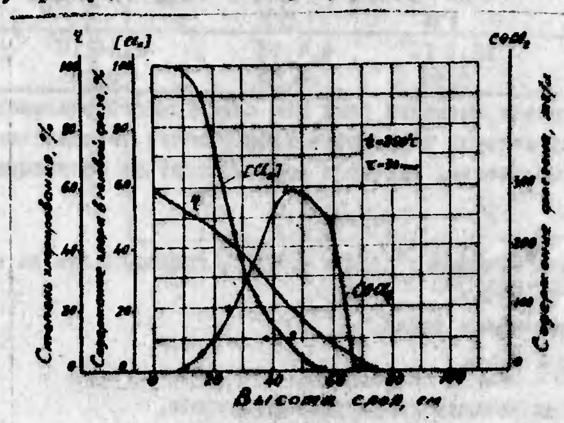


Рис. 2.8
Влияние высоты слоя брикетов в хлораторе на степень хлорирования, содержание хлора и фосгена в парогазовой смеси.

На рис. 2.8 представлена, по данным Ж.П.Хлопкова, зависимость степени хлорирования, содержания хлора и фосгена в ПГС от высоты слоя брикетов в хлораторе. Зависимость позволяет правильно подойти к выбору размеров реакционной зоны.

После прохождения через верхний слой брикетов ПГС, температурно которой понижается за счет нагрева брикетов, поступающих на хлорирование, перерабатывается в системе конденсации.

Описанный выше (см. рис.2.5) опытно-промышленный хлоратор для хлорирования титаносодержащего сырья [10] имел ряд недостатков:
- малую удельную производительность;
- недостаточно равномерное распределение хлора по сечению аппарата;

- невозможность разделения хлоридов от окислов и углерода вследствие высоких скоростей газового потока в верхней части аппарата /диаметр аппарата по всей высоте одинаков/ и за счет разрушения брикетов в период загрузки;
- малоэффективный /воздушный/ теплосъем;
- нестабильность процесса хлорирования.

Указанные недостатки явились следствием конструктивных особенностей аппарата хлорирования:
- хлорные фурмы расположены в цилиндрической части шахты аппарата;
- нижняя часть /реакционная зона/ и верхняя часть /зона питания частиц/ аппарата имеют равные диаметры.

На рис. 2.9 представлена конструкция усовершенствованного шахтного хлоратора непрерывного действия. Увеличение диаметра зоны питания приводит к значительному снижению скорости газового потока до 0,035-0,05 м/с и, в результате, к уменьшению уноса непрохлорированного материала и твердых частиц.

Введение хлора в конусную часть хлоратора позволяет существенно улучшить газораспределение и стабилизировать режим работы хлоратора.

2.4.3 Хлоратор для хлорирования в расплаве хлористых солей

Процесс хлорирования титаносодержащих материалов в расплаве хлористых солей (хлоридов калия, магния, натрия и др.) проводят в хлораторах, один из вариантов которого приведен на рис. 2.10.

Шихту, представляющую собой смесь титанового шлака, восстановителя (кокса) и хлористого натрия (он добавляется для понижения вязкости и температуры плавления расплава) шлаковые питатели подают на зеркало расплава. В нижней части хлоратора имеется ряд хлорных фурм, снабженных газораспределительным устройством. В боковой стенке хлоратора вмонтированы графитовые водоохлаждающие электроды, которые служат для разогрева расплава в момент пуска, а также при работе на малых производительностях и для отвода тепла экзотермических реакций.

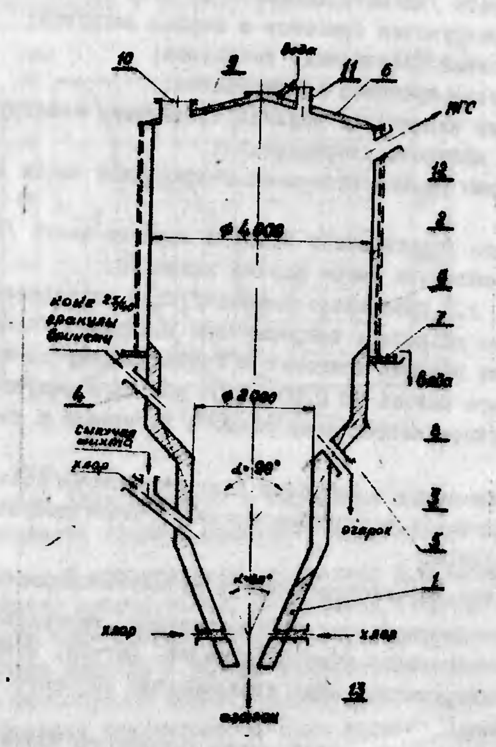


Рис. 2.10 Усовершенствованная конструкция промышленного шахтного хлоратора:
1 - нижняя часть корпуса (реакционная зона); 2 - верхняя часть корпуса (зона питания); 3 - усеченный конус (зона сочленения нижней и верхней части); 4 - входной патрубок для загрузки титансодержащего материала; 5 - выходной патрубок для выгрузки огарка; 6 - теплоизоляционный экран; 7- натяжное устройство; 8 - сборник воды; 9 - экранированный свод; 10,11,12 - патрубки предохранительного клапана, замера уровня шихты, отвода продуктов хлорирования; 13 - патрубки для ввода хлора в хлоратор

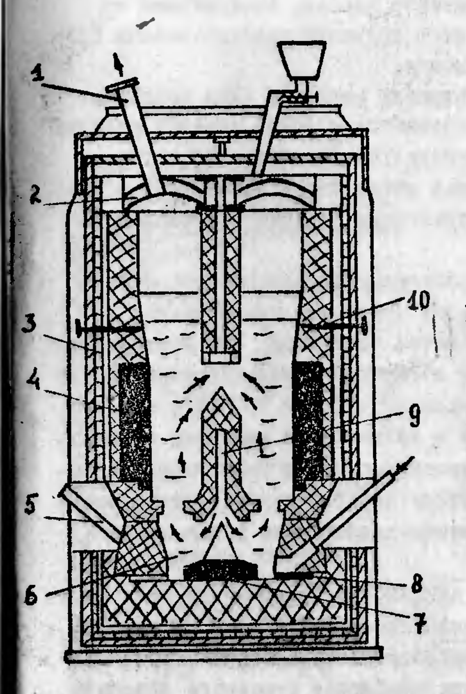


Рис. 2.10 Солевой промышленный хлоратор

1 - газоход; 2 - свод; 3 - электрод; 4 - кожух; 5 - фурма; 6 - переточный канал; 7 - средняя стенка; 8 - боковой нижний электрод; 9 - распределительный шамотовый камень; 10 - термопара

Расплав периодически сливается через верхнюю сетку, соединенную с ванной хлоратора переливным устройством, закрывающимся пробкой. Для конечного слива расплава из хлоратора в нем имеются нижние летки.

Хлоратор представляет собой закрытую прямоугольную ванну, выложенную шамотным кирпичом и заключенную в металлический кожух, выложенный изнутри диабазовой плиткой. Для обеспечения коррозионной стойкости внутри поверхности кладки ванны, в зоне шлака, облицовка выполнена из каулинового кирпича.

Интенсивность циркуляции расплава поддерживается внут-

реиней перегородкой, идущей от подины вдоль оси хлоратора. Нижние слои расплава, обогащенные хлором, поступающим из фурм, поднимается вверх за счет большего газонакопления и, следовательно, меньшей плотности.

По мере продвижения к зеркалу расплава хлор реагирует с шихтой, газонакопление уменьшается и более тяжелый расплав опускается вниз. Рабочая температура процесса 730-780°С.

Хлоратор для хлорирования лопаритовых концентратов (рис. 2.II) имеет некоторые конструктивные отличия, обусловленные технологическими причинами:

- в отличие от случая хлорирования титаносодержащего сырья, где солевая ванна играет роль среды для хлорирования, а сам расплав не является целевым продуктом, при нормальном режиме работы хлорирование лопаритовых концентратов идет в среде хлоридов РЗЭ /содержание $\sum RCl_3 \approx 50\text{-}60\%$/, которые являются целевым продуктом и должны быть выведены из расплава в возможно большей концентрации и с наименьшим содержанием примесей /в особенности нерастворимых/; это обстоятельство приводит к усложнению конструкции и появлению фильтрующей перегородки.
- температура солевой ванны должна, из соображений полноты и высокой скорости хлорирования, составлять 950°С, т.е. на I80-200° выше, чем при хлорировании титаносодержащего сырья, что приводит к необходимости снабжения основного аппарата дополнительным конструктивным элементом для понижения температуры ПГС - камерой предварительного охлаждения.

Хлоратор представляет собой закрытую прямоугольную шахту, выложенную из шамотного кирпича внутри металлического корпуса (I). Стены, соприкасающиеся с расплавом, облицованы каолиновым кирпичом. Ванна хлоратора разделена на два отделения вертикальной стеной.

Шихта загружается на зеркало расплава. Для лучшего распределения загружаемой шихты по объему, в средней стене имеются два вертикальных переточных канала, благодаря которым создается направленная циркуляция расплава.

На уровне расплава в средней стенке хлоратора имеются окна (5), через которые оба отделения хлоратора сообщаются

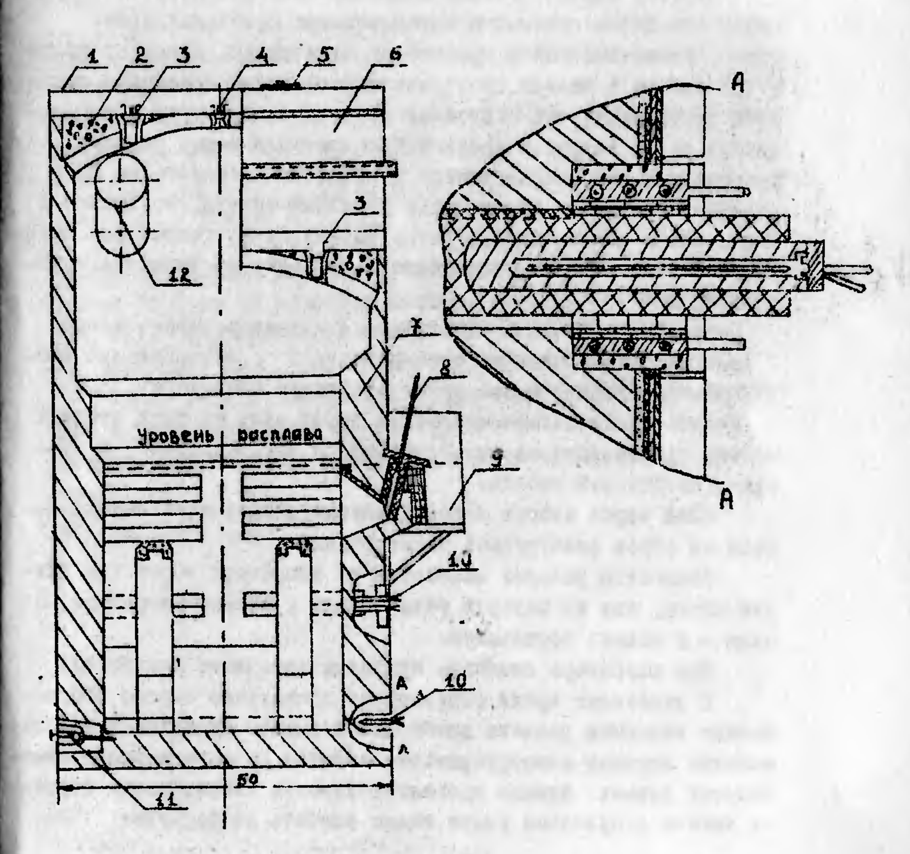


Рис. 2.II Хлоратор:

I - кожух; 2 - свод; 3 - пробка; 4 - пробка свода; 5 - крышка; 6 - кожух; 7 - кладка стены; 8 - пробка слива; 9 - миксер-копильник; IO - водоохлаждаемый электрод; II - пробка нижнего слива; I2 - камера предварительного охлаждения

между собой. Хлор поступает в нижнюю зону хлоратора через чугунные и стальные фурмы, расположенные с двух сторон, и распределитель газа (6).

Процесс идет с большим выделением тепла. Избыточное тепло отводится с помощью металлических водоохлаждающих штанг, установленных в графитовых электродах. В момент пуска и при работе с низкой производительностью на электроды подается напряжение, что позволяет поднять температуру и поддерживать ее на заданном уровне. Ток, проходя через расплав, разогревает его. Образующийся в процессе хлорирования плав хлоридов РЗЭ фильтруется через угольный фильтр, поступает в копильник и через верхнюю летку выводится из хлоратора. Внутренняя часть каждого фильтрующего элемента соединяется с копильником.

Парогазовая смесь выводится из хлоратора через камеру - газоход предварительного охлаждения 3, футерованную каолиновым кирпичом и опирающуюся на кладку хлоратора.

Плав из хлоратора сливается через одну из двух верхних леток, причем одна из них установлена на копильнике, а вторая - на боковой стенке.

Слив через вторую летку предусматривается на случай выхода из строя фильтрующей перегородки.

Полностью расплав сливается из хлоратора через три нижние летки, две из которых установлены у подины хлоратора, а одна - у подины копильника.

Все хлораторы снабжены предохранительными клапанами.

В настоящее время отсутствуют достаточно строго обоснованные методики расчета необходимой высоты расплава и в большинстве случаев конструирование ведется на основе экспериментальных данных. Однако продолжительность хлорирования двуокиси титана в пузырьке хлора можно оценить по формуле:

$$\tau = 1{,}35 \cdot 10^{-2} \frac{P \mathcal{D}}{T \cdot \varepsilon \cdot \gamma \cdot K_R} \qquad (2.6)$$

где P - наружное давление хлора,

$\mathcal{D}$ - диаметр пузырька хлора,

ε - содержание окиси в расплаве,

γ - плотность расплава

$K_R = \frac{dR}{d\tau}$ - линейная скорость хлорирования

Если T = 1000 К, $\varepsilon \approx 0{,}04$; $\gamma \approx 2{,}2$ г/см^3;

$K_R \approx 2 \cdot 10^{-6}$ см/с; $P \approx 0{,}7$, то τ = 54 с, что сопоставимо с длительностью пребывания пузырька хлора в промышленных аппаратах / $\tau > 40$ с/.

Максимальная производительность хлоратора расплавного типа может быть оценена по уравнению [2.7]:

$$W_{max} = \frac{W \cdot \varepsilon_0 \cdot 2K_R}{d} \qquad (2.7)$$

Для использования реактора с объемом расплава V, эквивалентом 30 т смеси хлоридов калия и магния, при содержании TiO_2 (ε_0) 4%, крупности шлака d = 60 мкм и K_R = = $2 \cdot 10^{-6}$ см/с W составляет 150 т/сутки $TiCl_4$.

Столь высокая производительность не может быть достигнута в настоящее время из-за технологических сложностей: слишком частого слива расплава, ухудшения теплового режима и т.д.

Литература к главе II

1. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. - "Введение в хлорную металлургию редких элементов", М., "Металлургия", 1970
2. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. - "Равновесные превращения металлургических реакций", М., "Металлургия," 1975.
3. Байтенев Н.А., Рубан Н.Н., Сулейменов Э.Н., Мачкаев Б.И. - "Производство тетрахлорида и двуокиси титана", Алма-Ата, "Наука", 1974.
4. Ильичев В.А. и др. - "Труды ВАМИ", 1959, №43
5. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С. и др. - "Металлургия титана", М., "Металлургия", 1968.
6. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П. и др. - "Металлургия титана", М., "Металлургия", 1971.
7. "Химия и технология редких элементов" под ред. К.А.Большакова, 1976, М., "Высшая школа", тт.2 и 3.
8. Беренгард А.С. и др. - сб."Научные труды Гиредмета", 1959, т.I "Технология", М., Металлургиздат, с.16.
9. Уразов Г.Г., Морозов И.С., Шманцырь - ЖПХ, 1937, т. , с.6.
10. Хлопков Л.П., Шишилов В.Ф., Цветков В.И. - сб."Металлургия титана", 1970, М., "Металлургия".

ЮРЧЕНКО ЛЮДМИЛА ДМИТРИЕВНА
ВОЛЬДМАН ГРИГОРИЙ МАРКОВИЧ
ДРОБОТ ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ
РЕЗНИК АЛЕКСАНДР МАРКОВИЧ

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Рецензенты Коллектив кафедры редких, радиоактивных металлов и порошковой металлургии МИСиС
к.т.н. Зекель Л.А.

Редактор Владова Н.М.

Подписано в печать 25.12.81 Л-71605
Формат 60х90/16 Объем 5 уч.изд.л
Тираж 300 Заказ 762 Цена 20 коп

Редакционно-издательский отдел
МИТХТ им. М.В.Ломоносова
М.Пироговская,1